

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. MOURLOT,

Préparateur adjoint à l'École des Hautes Études.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFURES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 mars 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST,	<i>Président.</i>
LIPPMANN,	{ <i>Examineurs.</i>
DITTE,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

E A, N° 325

D'ORDRE

984.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. MOURLOT,

Préparateur adjoint à l'École des Hautes Études.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SULFURES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 mars 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST,	} <i>Président.</i>	
LIPPMANN,		} <i>Examineurs.</i>
DITTE,		



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR H. MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance,

A. MOURLOT.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

SULFURES MÉTALLIQUES.

INTRODUCTION.

Les belles recherches sur la cristallisation et la réduction des oxydes métalliques à haute température, effectuées dans ces dernières années par M. H. Moissan, nous ont engagé à entreprendre, dans un même ordre d'idées, l'étude de la cristallisation et de la réduction des sulfures métalliques.

On pouvait se demander si l'analogie, ordinairement constatée entre les sulfures et les oxydes, se poursuivrait encore à la température du four électrique.

Ce genre de recherches présentait d'ailleurs un certain nombre d'autres points intéressants à élucider.

En effet, ce que nous savons de l'action de la chaleur sur les sulfures nous a montré que certains de ces sulfures pouvaient se volatiliser sans décomposition : tel le sulfure de zinc ; que d'autres, au contraire, se dissociaient ; mais en fait nos connaissances sur ce sujet sont très limitées.

Au point de vue cristallographique il était également intéressant de rechercher quelles étaient les variétés des sulfures dimorphes se formant aux températures élevées voisines de 3500° que nous pouvons actuellement considérer comme les températures limites que nous sachions produire.

M.

L'action du charbon à ces hautes températures pouvait aussi nous servir à constater la dissociation possible du sulfure puisque le sulfure de carbone étant endothermique, la réduction proprement dite ne peut être effectuée que si le composé est dissociable, le soufre se combinant alors au charbon et le métal étant mis en liberté.

L'ensemble de nos recherches nous a permis d'apporter dans ces questions un nombre de faits nouveaux bien suffisants pour élucider quelques points du programme que nous nous étions tracé.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire des Hautes Études, de M. H. Moissan, auquel je suis heureux d'exprimer ma profonde reconnaissance, pour les bienveillants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Nous avons divisé ce Travail en un certain nombre de Chapitres, dans chacun desquels nous avons groupé des métaux présentant le plus d'analogies ou dont les sulfures se comportent d'une façon identique à haute température.

Chapitre I, potassium, sodium, lithium.

» II, baryum, strontium, calcium.

» III, magnésium.

» IV, zinc, cadmium.

» V, fer, chrome, nickel, cobalt.

» VI, manganèse, aluminium.

» VII, étain.

» VIII, antimoine, bismuth, plomb, thallium.

» IX, argent, cuivre.

CHAPITRE I.

LITHIUM. — SODIUM. — POTASSIUM.

MÉTAUX ALCALINS.

Les sulfures alcalins anhydres et de composition définie sont difficiles à obtenir purs. Les expériences de

M. Sabatier ⁽¹⁾ pour les sulfures de potassium et de sodium, celles de M. Troost ⁽²⁾ pour le sulfure de lithium ont montré qu'il était possible d'obtenir certains d'entre eux, anhydres et amorphes.

Nous avons cherché à les préparer au four électrique et à étudier leur stabilité respective; nos expériences ont particulièrement réussi avec le sulfure de lithium que nous avons obtenu cristallisé. Quant aux sulfures de sodium et surtout de potassium, nous avons rencontré des difficultés expérimentales qu'il ne nous a pas été possible de résoudre complètement.

Nous commencerons l'étude de ces composés par celle du sulfure de lithium dont nous avons fait une étude aussi complète que possible.

Sulfure de lithium. — Le sulfure amorphe peut s'obtenir, comme l'a indiqué M. Troost ⁽³⁾, par combinaison directe du soufre et du lithium au-dessous de sa température de fusion; il se présente alors sous forme d'une poudre amorphe jaunâtre. On obtient également le sulfure amorphe en réduisant le sulfate de lithine par le charbon. Nous avons utilisé dans nos expériences des produits sulfurés de lithium de composition définie; savoir :

Le sulfure amorphe, préparé comme précédemment, le sulphydrate de sulfure LiSH , préparé en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le carbonate ou le sulfate porté au rouge. Enfin, nous signalerons la production directe du sulfure de lithium cristallisé par réduction du sulfate au four électrique.

Fusion du sulfure amorphe et du sulphydrate de sulfure. — Nous employons le dispositif dit du *four à tube* ⁽⁴⁾ de M. H. Moissan.

⁽¹⁾ SABATIER, *Annales de Chimie*, 6^e série, t. XXII.

⁽²⁾ TROOST, *Annales*, 3^e série, t. LI.

⁽³⁾ TROOST, *Annales de Chimie*, 3^e série, t. LI.

⁽⁴⁾ H. MOISSAN, *Sur un nouveau modèle de four électrique* (C. R.).

La substance est placée dans une nacelle de charbon préalablement portée au rouge, afin de lui enlever toute trace d'humidité.

Cette nacelle est introduite dans le tube de charbon du four à tube. Le courant qui alimente le four est de 1000 ampères sous 50 volts. Après une chauffe de trois minutes environ la fusion du sulfure est terminée; on arrête l'expérience et par refroidissement le sulfure cristallise.

Le produit ainsi obtenu est le sulfure de lithium cristallisé Li_2S , ce qui montre que dans le cas du sulphydrate il y a eu dissociation suivie de fusion.

A l'analyse nous obtenons :

	I.	II.	Théorie pour Li_2S .
S	69,13	68,85	69,53
Li	30,20	30,80	30,46

Les cristaux de sulfure de lithium affectent la forme de petits cubes transparents, sans action sur la lumière polarisée. Leur densité prise dans l'essence de térébenthine a été trouvée égale à 1,63. Certains échantillons nous ont donné une densité atteignant 1,7, ce qui semblerait indiquer une polymérisation de ce sulfure.

Préparation du sulfure de lithium cristallisé au four électrique. — Nous mélangeons le sulfate de lithium pur et sec avec la quantité de charbon susceptible d'en opérer théoriquement la réduction totale, d'après la formule $\text{SO}_4\text{Li}_2 + 4\text{C}$, soit 43^{gr},6 de carbone pour 100^{gr} de sulfate.

Nous introduisons ce mélange, primitivement aggloméré en petits cylindres, directement dans le tube du four à tube. Le courant utilisé était également de 1000 ampères sous 50 volts. Après une chauffe de cinq minutes environ la décomposition du sulfate est complète et le produit fondu obtenu est le sulfure de lithium cristallisé.

Les cristaux, ainsi préparés, s'identifient complètement avec ceux provenant de la fusion du sulfure amorphe; leur densité est de 1,70.

A l'analyse, ils nous ont fourni :

	I.	II.	Théorie pour Li ² S.
Lithium ...	29,95	30,30	30,46
Soufre.....	68,90	69,25	69,53

Propriétés chimiques du sulfure de lithium cristallisé.

— L'hydrogène est sans action aux plus hautes températures que peut nous fournir le fourneau à réverbère. Le chlore attaque le sulfure de lithium cristallisé légèrement chauffé avec une vive incandescence; l'action du brome est moins vive. L'iode en tubes scellés vers 200° réagit également avec formation d'iodure.

L'oxygène convertit intégralement le sulfure de lithium, vers 300°, en sulfate sans dégagement de gaz sulfureux; les oxydants énergiques, chlorate de potassium, bioxyde de plomb, anhydride phosphorique, réagissent également avec incandescence.

Le phosphore ne réagit pas même vers 1000°.

L'action du carbone a été faite au four électrique; à cet effet, nous plaçons, dans une nacelle de charbon, le mélange de sulfure de lithium et de charbon en excès. Cette nacelle, introduite dans un tube de même substance, est chauffée pendant dix minutes par un courant de 1000 ampères sous 50 volts. Il y a, dans ces conditions, désulfuration complète du sulfure et production du carbure de lithium préparé par un autre procédé par M. H. Moissan (¹).

L'eau attaque le sulfure de lithium avec formation d'hydrate et de sulphydrate de sulfure, comme dans le cas du

(¹) H. MOISSAN, *Sur le carbure de lithium* (*Comptes rendus*, t. CXXII).

sulfure amorphe; la vapeur d'eau réagit sur le sulfure cristallisé légèrement chauffé en produisant un abondant dégagement de gaz sulfhydrique.

L'acide azotique concentré donne, après quelques minutes, un dégagement violent de vapeurs nitreuses et dépôt de soufre; avec l'acide ordinaire ou étendu, l'attaque est beaucoup plus vive et immédiate.

Le gaz chlorhydrique décompose le sulfure de lithium cristallisé à froid; il en est de même de la dissolution concentrée ou étendue.

L'action des acides bromhydrique et iodhydrique anhydres a été faite en chauffant légèrement la substance; il y a dégagement d'hydrogène sulfuré et production de bromure ou de l'iodure anhydre.

L'acide sulfurique dilué attaque le sulfure cristallisé avec une grande énergie et dégagement de gaz sulfhydrique; si l'acide est concentré, l'action est très lente à froid. Enfin, avec l'acide de Nordhausen, il y a production d'une notable quantité de soufre.

Le chlorure d'arsenic attaque le sulfure de lithium cristallisé avec production de sulfure d'arsenic.

Sulfure de sodium. — Nous avons tout d'abord utilisé le sulfure de sodium amorphe et anhydre Na^2S que l'on peut préparer dans un grand état de pureté par la méthode de M. Sabatier ⁽¹⁾ (action de l'hydrogène sur un mélange de soufre et du sulfure hydraté $\text{Na}^2\text{S}, 9\text{H}^2\text{O}$).

Ce sulfure, placé dans une nacelle de charbon, a été chauffé avec le dispositif du four à tube par un courant de 900 ampères sous 50 volts.

Dans une première expérience, nous limitons la durée de la chauffe à deux minutes environ; nous obtenons, dans ces conditions, une substance jaunâtre, à structure

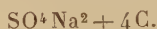
⁽¹⁾ SABATIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXII.

cristalline, constituée sensiblement par le sulfure fondu Na^2S pur.

L'analyse nous a donné :

	I.	II.	Théorie pour Na^2S .
Na	57,82	58,33	58,97
S	40,87	40,52	41,03

Nous avons ensuite utilisé le mélange de sulfate de sodium et de charbon correspondant à la formule



Après une chauffe pouvant varier de quatre à cinq minutes dans les conditions précédentes, nous obtenons nettement le sulfure anhydre Na^2S .

A l'analyse, nous avons eu :

	I.	II.	Théorie pour Na^2S .
Na	58,23	58,71	58,97
S	40,27	40,94	41,03

Enfin, si, dans l'une ou l'autre des expériences précédentes, nous prolongeons la durée de la chauffe de dix minutes, le sulfure semble avoir été complètement volatilisé; mais l'attaque profonde de la nacelle et du tube nous prouve que le sulfure de sodium est dissociable à haute température : le métal libéré ayant dû fournir, sous l'action du carbone, un carbure essentiellement instable dans les conditions où l'on opère, ce qui explique la désagrégation des tubes et des creusets de charbon que nous avons utilisés.

Sulfure de potassium. — Dans le cas du potassium, les inconvénients précédemment signalés ont été très exagérés : il nous suffit, en effet, de chauffer, dans les mêmes

conditions que pour le sodium, soit un sulfure anhydre de potassium, soit le mélange de sulfate de potassium et de charbon pour que, en quelques instants, le tube soit complètement détruit. Ce résultat nous paraît dû à la dissociation du sulfure et, comme le cas du sodium, à la formation d'un carbure de potassium dissociable.

Si nous examinons, en effet, les produits de volatilisation qui se déposent dans la partie froide du tube, nous constatons que, au contact de l'eau, ils dégagent un mélange d'hydrogène et d'acétylène en quantité suffisante pour être caractérisé par le chlorure de cuivre ammoniacal.

Ces produits de volatilisation sont donc constitués par un mélange de potassium métallique et de carbure alcalin.

CHAPITRE II.

BARYUM. — STRONTIUM. — CALCIUM.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Les monosulfures alcalino-terreux anhydres n'ont pas encore été obtenus couramment; le procédé qui nous les fournit amorphes, mais exempts de polysulfures, est dû à M. Sabatier ⁽¹⁾.

Aucun d'eux n'a d'ailleurs été obtenu fondu et cristallisé. Nous avons réussi à les obtenir sous cette dernière forme en assez grande quantité, ce qui nous a permis d'en faire une étude plus complète.

Nous nous occuperons successivement des sulfures de baryum, de strontium, de calcium.

Sulfure de baryum. — Une partie du sulfure de baryum que nous avons employé dans nos recherches a été

(1) SABATIER, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII.

préparé par le procédé de M. Sabatier, qui consiste à faire réagir l'hydrogène sulfuré sur du carbonate de baryum chauffé au rouge en prenant la précaution de substituer au courant de gaz sulfhydrique un courant d'hydrogène pur, à la fin de l'expérience.

Nous avons préparé également une assez grande quantité de sulfure amorphe en substituant le sulfate anhydre au carbonate et opérant à une température voisine de 1200° .

Rappelons toutefois les autres procédés de préparation autrefois employés :

Berzélius ⁽¹⁾ traite la baryte anhydre portée au rouge par un courant de gaz sulfhydrique.

Schœne ⁽²⁾ fait réagir, sur le carbonate de baryum porté au rouge, un mélange de vapeurs de sulfure de carbone en excès et d'acide carbonique.

Les produits ainsi obtenus par l'une ou l'autre de ces deux méthodes contiennent d'ailleurs de notables quantités de polysulfures.

Enfin nous ajouterons que nous avons pu préparer directement, en réduisant le sulfate par le charbon au four électrique, le sulfure fondu cristallisé, nous reviendrons plus loin sur cette nouvelle méthode.

Fusion et cristallisation du sulfure amorphe. — Le sulfure amorphe pur obtenu par un des procédés précédents est placé dans une nacelle de charbon disposée à l'intérieur d'un tube de même substance et chauffé au four électrique, avec le dispositif décrit à propos des sulfures alcalins; le courant utilisé était de 900 ampères sous 50 volts.

On peut facilement observer la fusion de la substance et

(¹) BERZÉLIUS, *Schweiggers Journ. f. Ch. und Physik*, et *Traité de Chimie*, t. II, p. 129.

(²) SCHÖNE, *Annales de Poggendorff*, t. CXII, p. 193.

dès qu'elle semble complète on arrête la chauffe. On trouve dans la nacelle le sulfure parfaitement fondu, d'aspect brillant et à texture cristalline très nette; dans des géodes se trouvent d'ailleurs des pointements de véritables cristaux.

Ces cristaux appartiennent nettement au système cubique. Ils sont sans action sur la lumière polarisée, ils présentent des plans de clivage rectangulaires et nous paraissent formés par la juxtaposition de petits cubes. Incolores sous une faible épaisseur ils présentent presque toujours une coloration foncée quand on les examine en masse par suite d'une petite quantité de carbone interposée. Leur densité, prise à $+15^{\circ}$ dans la benzine, a été trouvée égale à 4,30, alors que la densité du sulfure amorphe est 4,18.

A l'analyse nous avons obtenu les chiffres suivants :

	I.	Théorie pour Ba S.
Ba	81,50	81,09
S	18,03	18,91

Préparation directe du sulfure cristallisé au four électrique. — Nous avons tout d'abord soumis à l'action du four électrique le sulfate seul; dans ces conditions, on a obtenu une masse fondue, blanche, compacte, dégageant de l'hydrogène sulfuré sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu; la transformation en sulfure était toutefois incomplète et il restait une certaine quantité de sulfate insoluble dans les acides.

Nous avons alors employé un mélange de sulfate de baryum et de charbon dans les proportions indiquées par le symbole $\text{SO}_4\text{Ba} + 4\text{C}$; soit, pour 100^{gr} de sulfate : 20^{gr}, 6 de charbon.

Le mélange intime de sulfate et de charbon est additionné d'une petite quantité d'essence de térébenthine, de

façon à pouvoir l'agglomérer par compression; nous l'obtenons ainsi sous forme de petits cylindres comme il a été déjà décrit à propos du sulfure de lithium. On place 400^{gr} à 500^{gr} de ces boulettes dans un creuset de charbon et on les soumet pendant quatre à cinq minutes à l'action d'un courant de 900 ampères sous 50 volts. Dans ces conditions la transformation est complète; il est essentiel d'éviter de prolonger la chauffe au delà du temps indiqué si l'on veut éviter la production de carbure. Le sulfure cristallisé ainsi obtenu se présente sous la forme d'un culot bien fondu, à cassure nettement cristalline, présentant souvent des géodes tapissées de cristaux.

Ces cristaux s'identifient complètement avec ceux obtenus par fusion du sulfure amorphe; toutefois, examinés au microscope, certains d'entre eux nous ont paru légèrement teintés de bleu, ce qui nous paraît devoir être attribué aux traces de fer que peut contenir le sulfate employé et aussi le charbon du creuset; la densité, prise à 15° dans l'essence de térébenthine a été trouvée égale à 4,25.

A l'analyse nous obtenons :

	I.	II.	Théorie.
Ba	81,20	81,29	81,09
S	18,65	18,30	18,91

Propriétés chimiques du sulfure de baryum cristallisé. — L'hydrogène est sans action à la plus haute température que peut fournir le fourneau à réverbère. Le fluor attaque le sulfure de baryum cristallisé à froid, avec production de fluorure de soufre et de fluorure de baryum.

Le chlore attaque le sulfure de baryum légèrement chauffé avec incandescence et production de chlorure de soufre: avec le brome et l'iode la réaction est beaucoup moins vive.

L'action de l'oxygène a été faite en poids; à cet effet on a placé un poids connu de sulfure cristallisé dans une

nacelle de porcelaine introduite dans un tube de même substance, chauffé vers 1000° . Le sulfure s'oxyde avec incandescence et se transforme intégralement en sulfate.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Poids de sulfure employé.....	^{gr} 0,735
Poids de sulfate produit.....	0,990
Poids de sulfate théorique.....	1,015

Le poids de sulfate est un peu faible, car le sulfure renferme une petite quantité de carbone et a été légèrement altéré pendant la pulvérisation. D'ailleurs l'analyse des gaz dégagés montre qu'il n'y a pas eu trace d'anhydride sulfureux.

Les corps oxydants, tels que le chlorate de potassium, l'oxyde puce de plomb, l'anhydride phosphorique, réagissent avec une vive incandescence sur le sulfure légèrement chauffé.

L'action du carbone a été faite au four électrique; nous avons soumis le mélange de sulfure cristallisé et de carbone en excès, pendant dix minutes, à l'action d'un courant intense de 900 ampères sous 50 volts. Nous obtenons ainsi un produit ne renfermant plus que des traces de soufre et répondant à la formule C^2Ba du carbure obtenu par un autre procédé, par M. H. Moissan ⁽¹⁾.

L'eau, même privée d'air, décompose le sulfure de baryum cristallisé à froid avec production de sulfhydrate de sulfure et d'hydrate de baryte; si l'on chauffe légèrement il y a dégagement de gaz sulfhydrique.

La vapeur d'eau passant sur la substance légèrement chauffée donne également un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré.

(¹) H. MOISSAN, *Étude des carbures cristallisés de baryum et de strontium* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 683).

L'acide azotique concentré l'attaque à froid avec dégagement de vapeurs nitreuses et un abondant dépôt de soufre.

L'acide de Nordhausen le décompose également avec dépôt de soufre; si l'on ajoute de l'eau en quantité suffisante, il y a alors attaque rapide et dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les hydracides gazeux chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique attaquent le sulfure de baryum cristallisé à froid, ou sous l'action d'une légère élévation de température, avec formation du composé anhydre correspondant.

L'oxychlorure de chrome réagit avec une vive intensité sur la substance légèrement chauffée avec production d'un composé sulfuré du chrome.

Avec les chlorures métalloïdiques tels que le chlorure de phosphore, le chlorure d'arsenic, il paraît y avoir réaction complète et il y a production de sulfure de phosphore et d'arsenic.

Sulfure de strontium. — Le sulfure amorphe que nous avons employé a été préparé par les mêmes méthodes que le sulfure de baryum; nous sommes parti du sulfure pur SrS .

Fusion et cristallisation du sulfure amorphe. — Le sulfure amorphe est placé dans une nacelle de charbon et chauffé pendant trois minutes environ dans le four à tube alimenté par un courant de 1000 ampères sous 50 volts. En examinant l'intérieur du tube pendant la durée de la chauffe, on voit nettement se produire la fusion du sulfure amorphe, ce qui permet d'arrêter la chauffe lorsque cette fusion est complète; par refroidissement le sulfure cristallise en une masse d'aspect brillant. Si l'on examine le produit obtenu au microscope on perçoit nettement la forme cubique de ces cristaux; certains d'entre eux nous ont paru formés par des octaèdres réguliers. Leur densité,

prise dans l'essence de térébenthine à 15°, est de 3,7. La composition répond à la formule du monosulfure :

	I.	II.	Théorie.
Sr	73,75	73,39	73,26
S	26,20	26,44	26,74

Préparation du sulfure de strontium cristallisé au four électrique. — Nous préparons tout d'abord des agglomérés avec le mélange suivant :

100^{gr} de sulfate de strontium
26^{gr} de charbon

proportions définies par la formule $\text{SO}^*\text{Sr} + 4\text{C}$.

Après une chauffe qui ne doit pas dépasser cinq minutes dans un four alimenté par un courant de 1000 ampères sous 50 volts, on obtient un culot nettement fondu à cassure cristalline et présentant souvent dans son intérieur des cristaux isolés identiques à ceux obtenus par fusion du sulfure amorphe. Ils appartiennent nettement au système cubique et sont comme les premiers sans action sur la lumière polarisée. Leur densité a été trouvée égale à 3,72, supérieure à celle du sulfure amorphe qui est de 3,35.

L'analyse nous a donné la composition suivante :

		Théorie pour SrS.
Sr	73,62	73,26
S	26,57	26,74

Dans cette méthode de préparation du sulfure de strontium cristallisé il est essentiel de limiter la durée de la chauffe à un maximum de cinq minutes si l'on veut éviter la production du carbure. On doit également prendre soin d'employer exactement la quantité de charbon indiquée

dans le mélange, car les produits obtenus en faisant varier les proportions de charbon ne sont pas complètement exempts de sulfate non décomposé pendant ce temps de chauffe.

Propriétés chimiques du sulfure de strontium cristallisé. — Le fluor l'attaque à froid avec production de fluorure de soufre et de fluorure de baryum anhydre.

L'oxygène réagit avec incandescence et le transforme complètement en sulfate sans production de gaz sulfureux.

Les oxydants, bioxyde de plomb, chlorate de potassium, azotate de potassium, ont également une action très vive sur le soufre légèrement chauffé.

Avec l'anhydride phosphorique il y a production d'une vive incandescence et dégagement de gaz sulfureux.

L'eau le décompose instantanément avec production d'hydrate et de sulfhydrate de sulfure; avec la vapeur d'eau il y a, en chauffant légèrement la substance, dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les chlorures et oxychlorures des métalloïdes, tels que le chlorure de phosphore, le chlorure d'arsenic, l'oxychlorure de phosphore, réagissent avec une vive incandescence et production de sulfure de phosphore ou d'arsenic.

La réaction est également très vive avec le chlorure de chromyle.

Enfin, parmi les réducteurs nous avons surtout étudié l'action du carbone et de l'hydrogène.

α . L'action du charbon a été faite au four électrique sous un courant de 1000 ampères et de 50 volts.

Après dix minutes de chauffe il ne reste plus que des traces de soufre et le produit obtenu répond à la formule C^2Sr du carbure connu.

β . L'action de l'hydrogène a été étudiée en faisant passer un courant d'hydrogène dans un tube de porcelaine, chauffé au charbon de cornue dans un fourneau à réverbère, con-

tenant le sulfure cristallisé; il n'y a pas eu production d'hydrogène sulfuré.

Sulfure de calcium. — Parmi les nombreux procédés employés pour la préparation du sulfure amorphe, nous avons utilisé celui de M. Sabatier qui nous a donné les meilleurs résultats; comme pour le baryum et le strontium nous avons pu substituer le sulfate au carbonate. En procédant ainsi que nous l'avons indiqué à propos du baryum on obtient le sulfure amorphe CaS exempt de toute trace de polysulfures.

Fusion et cristallisation du sulfure amorphe. — Nous réalisons la fusion du sulfure amorphe en procédant comme pour le baryum et le strontium; on trouve dans la nacelle un produit brillant, formé par des cristaux dont les plans de clivage sont rectangulaires.

Ils sont d'ailleurs sans action sur la lumière polarisée. Leur densité est 2,8, supérieure à celle du sulfure amorphe qui est 2,25.

Nous avons obtenu à l'analyse :

	I.	Théorie pour CaS .
Ca.....	55,8	55,55
S.....	43,9	44,45

Dans cette expérience nous avons remarqué que la fusion du sulfure de calcium était obtenu au bout d'un temps moins long que dans le cas du baryum et du strontium; son point de fusion est donc sensiblement moins élevé.

Préparation du sulfure de calcium cristallisé au four électrique. — Nous préparons le mélange correspondant à la formule $(\text{SO}_4\text{Ca} + 4\text{C})$, soit

100^{gr} de sulfate de calcium pur
et 28^{gr},3 de charbon.

Après l'avoir aggloméré nous le soumettrons pendant

quelques minutes, cinq au maximum, à l'action d'un courant de 1000 ampères sous 50 volts; après refroidissement on obtient une masse fondue nettement cristallisée. Au centre du creuset elle est constituée par du sulfure pur et cristallisé; mais, au voisinage des parois du creuset, il y a production d'une certaine quantité de carbure. On enlève mécaniquement cette légère couche de carbure, et la plus grande partie du culot est constituée par du sulfure pur. On obtient ainsi des cristaux cubiques dont la densité est 2,8. A l'analyse nous avons obtenu :

		Théorie.
Ca.....	55,20	55,55
S.....	44,10	44,45

Faisons remarquer que, dans cette expérience, la production du carbure étant plus facilement obtenue que dans le cas du baryum et du strontium, il est nécessaire de limiter rigoureusement la durée de la chauffe.

Ajoutons enfin qu'il est absolument nécessaire d'employer la quantité de charbon indiquée, si l'on veut obtenir un produit exempt de sulfate non décomposé.

Propriétés chimiques du sulfure de calcium cristallisé. — Le sulfure de calcium cristallisé nous a présenté sensiblement les mêmes propriétés chimiques que ceux de baryum et de strontium.

Irréductible par l'hydrogène, il est attaqué à froid par le fluor avec incandescence.

Il se convertit intégralement en sulfate sous l'action de l'oxygène.

L'action des corps oxydants, des chlorures et oxychlorures des métalloïdes, ainsi que du chlorure de chromyle, est analogue à celle signalée précédemment pour les sulfures de baryum et de strontium cristallisés.

L'eau nous a présenté une particularité intéressante à signaler.

On sait, d'après les expériences de Gossage et Scheurer-Kestner ⁽¹⁾, que la solubilité du sulfure amorphe dans l'eau est très faible; le coefficient serait de $\frac{1}{12000}$. Pelouze ⁽²⁾, qui a vérifié le fait, a reconnu que l'action de l'eau devient énergique avec le temps, surtout sous l'influence de la chaleur; le sulfure cristallisé au contraire est décomposé assez rapidement avec production de sulphydrate de sulfure et de chaux. Citons enfin l'action du charbon qui a été faite au four électrique et qui nous fournit, après une chauffe de cinq minutes, par un courant de 1000 ampères sous 50 volts, le carbure de calcium cristallisé C^2Ca obtenu par M. H. Moissan.

L'étude calorimétrique des sulfures alcalino-terreux, en ce qui concerne leurs chaleurs de dissolution dans l'acide chlorhydrique (16^{gr}, 35 par litre), nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Sulfure de calcium. .	26,80	26,60
Sulfure de strontium. .	27,05	27,20
Sulfure de baryum...	27,30	27,40

Ces chiffres sont légèrement supérieurs à ceux donnés par M. Sabatier pour les sulfures amorphes (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXII).

CHAPITRE III.

MAGNÉSIUM.

Le soufre et le magnésium s'unissent directement vers 600° pour donner un sulfure de formule MgS et que l'on connaît sous forme d'une masse grise, poreuse, amorphe

(¹) SCHEURER-KESTNER, *Annales de Chimie*, 4^e série, t. I; p. 412.

(²) PELOUZE, *Annales de Chimie*, 4^e série, t. VII; p. 177.

et infusible. Parkinson ⁽¹⁾ et Phipson ⁽²⁾ chauffent le magnésium mélangé de soufre dans la vapeur de soufre au rouge; Brugelb et Geuther ⁽³⁾ font réagir l'hydrogène sulfuré sur l'azoture de magnésium et obtiennent une masse rouge brunâtre très altérable à l'air. Reichel ⁽⁴⁾ fait passer sur le magnésium porté au rouge des vapeurs de soufre entraînées par un courant d'hydrogène.

Enfin Fremy ⁽⁵⁾ produit également le sulfure amorphe par sulfuration directe de la magnésie anhydre portée au rouge et soumise à l'action des vapeurs de sulfure de carbone.

Tous ces procédés nous fournissent un sulfure amorphe, en général très coloré, soit que l'attaque eût été incomplète, soit qu'il y ait eu formation de polysulfures.

Comme il nous était nécessaire d'avoir à notre disposition une assez grande quantité de sulfure amorphe, nous avons cherché à modifier les divers procédés connus et, après quelques recherches, nous avons pu préparer un sulfure amorphe blanc très pur.

Préparation du sulfure amorphe pur. — Premier procédé. — Nous plaçons la limaille de magnésium mélangée de soufre dans une nacelle de charbon disposée dans un tube de porcelaine chauffé au coke dans un fourneau à réverbère; le tube est traversé par un courant continu de gaz sulfhydrique. La réaction a lieu avec une vive incandescence; on laisse refroidir dans l'hydrogène pur.

On obtient ainsi rapidement le sulfure amorphe de couleur blanche.

Deuxième procédé. — Il consiste à faire agir l'hydro-

(1) PARKINSON, *Chem. Soc.*, 2^e série, t. V, p. 117.

(2) PHIPSON, *Proceedings de la Société royale de Londres*, t. XIII, p. 217.

(3) BRUGELB et GEUTHER, *Annales de Liebig*, t. CXIII, p. 236.

(4) REICHEL, *Journal für prak. Ch.*, t. XII, p. 55.

(5) FREMY, *Ann. de Chimie et Phys.*, t. XXXVIII, p. 324.

gène sulfuré sur le sulfate anhydre ou la magnésie chauffés vers 1200°; toutefois, la transformation complète de la magnésie en sulfure est assez lente, comme l'avait indiqué Reichel. Avec l'emploi du sulfate anhydre la transformation est complète après quatre à cinq heures de chauffe; il s'est dégagé d'abondantes vapeurs de soufre, du gaz sulfureux et de l'eau. On laisse également refroidir dans l'hydrogène.

Le sulfure amorphe ainsi obtenu est une poudre blanche très altérable au contact de l'air. Sa densité prise dans l'essence de térébenthine a été trouvée égale à 2,2. Nous avons obtenu à l'analyse :

		Théorie pour MgS
Mg	43,05	42,85
S	56,85	57,15

Fusion et cristallisation du sulfure amorphe. — Le sulfure amorphe est placé dans une nacelle de charbon et cette dernière introduite dans le tube de charbon d'un four électrique à tube; après six minutes de chauffe par un courant de 1000 ampères et de 50 volts nous obtenons une masse globulaire, jaunâtre, à reflets brillants, nettement fondue; cette expérience a été répétée un certain nombre de fois en faisant varier la durée de la chauffe et nous avons toujours obtenu le même produit.

Ce sulfure cristallisé se présente en cristaux appartenant nettement au système cubique; les clivages y sont en effet rectangulaires et les cristaux isolés que nous rencontrons dans les géodes sont d'ailleurs sans action sur la lumière polarisée. La densité de ces cristaux, prise à + 15° dans l'essence de térébenthine, est de 2,79 à 2,85, supérieure à celle du sulfure amorphe qui a été trouvée égale à 2,2.

L'analyse du sulfure cristallisé nous a donné :

			Théorie pour Mg S.
Mg.....	43,23	43,6	42,85
S	56,65	56,3	57,15

Préparation du sulfure fondu cristallisé au four électrique. — Nous avons cherché en outre à préparer directement au four électrique le sulfure cristallisé en réduisant le sulfate anhydre par le charbon; cette méthode, qui nous a donné de bons résultats pour les métaux alcalino-terreux, ne nous a fourni dans le cas du magnésium qu'une transformation incomplète du sulfate en sulfure (une certaine quantité du sulfate ayant été amenée à l'état de magnésie).

Dans une deuxième série d'expériences nous avons pensé ensuite à utiliser les phénomènes de double décomposition susceptibles d'avoir lieu entre le chlorure de magnésium et certains sulfures. A cet effet nous mélangeons le chlorure de magnésium anhydre en léger excès avec le protosulfure d'étain dans les proportions définies par la formule $\text{MgCl}_2 + \text{SnS}$ et nous soumettons ce mélange à l'action d'un courant de 1000 ampères et 50 volts. On constate le dégagement d'abondantes vapeurs de chlorure d'étain et, après sept à huit minutes de chauffe, on trouve de petits globules de sulfure de magnésium fondu qui s'identifie complètement avec celui provenant de la fusion du sulfure amorphe.

Propriétés chimiques du sulfure de magnésium cristallisé. — L'hydrogène est sans action sur le sulfure de magnésium cristallisé, à la plus haute température que peut fournir le fourneau à réverbère.

Le chlore réagit vers 300° avec incandescence en produisant du chlorure anhydre ainsi que du chlorure de soufre; le brome et l'iode réagissent au rouge sombre

avec formation de l'iodure et du bromure correspondants, mais sans incandescence.

L'action de l'oxygène est également très vive et se produit, par une légère élévation de température, sans dégagement de gaz sulfureux; les oxydants énergiques, tels que le chlorate de potassium, le bioxyde de plomb, réagissent également avec incandescence. Avec l'anhydride phosphorique il y a de plus production d'un sulfure de phosphore.

Le phosphore ne réagit pas sur le sulfure de magnésium cristallisé; la réaction a été faite dans un courant de gaz carbonique; il n'y a aucune trace de réduction vers 1000° .

Le bore et le silicium, chauffés avec le sulfure cristallisé dans un courant d'hydrogène, ne réagissent pas au rouge.

L'action du carbone a été étudiée au four électrique; après quinze minutes de chauffe sous l'action d'un courant de 1000 ampères sous 50 volts il n'y a pas eu de réduction, ni de volatilisation; la substance s'est seulement colorée légèrement en noir.

Le fer est sans action au rouge sombre; le sodium, au contraire, réagit mais sans incandescence.

La vapeur d'eau réagit directement avec production de magnésie et dégagement d'hydrogène sulfuré; à la température ordinaire le sulfure cristallisé n'est pas attaqué par l'eau alors que pour le sulfure amorphe la décomposition est presque immédiate.

L'acide azotique concentré l'attaque à froid avec formation de soufre; l'acide sulfurique même étendu réagit à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide fluorhydrique gazeux ainsi que le gaz chlorhydrique réagissent à froid; en chauffant légèrement il y a incandescence et production du fluorure ou du chlorure anhydre.

L'action des acides bromhydrique et iodhydrique a lieu au rouge naissant avec formation du bromure ou de l'iodure amorphe et anhydre; toutefois, dans ce cas, il n'y a pas d'incandescence.

Les chlorures métalloïdiques réagissent, sous l'action d'une légère élévation de température, sur le sulfure de magnésium cristallisé; avec le trichlorure de phosphore ou d'arsenic la réaction a lieu avec un grand dégagement de chaleur et production du sulfure correspondant.

Avec le chlorure de chromyle parfaitement pur, la réaction est également très vive et dans les mêmes conditions; il se produit un composé sulfuré du chrome.

En résumé :

1° Nous avons indiqué une préparation facile du sulfure de magnésium anhydre;

2° Nous avons obtenu le sulfure de magnésium cristallisé soit par fusion du sulfure amorphe précédent, soit par l'action du sulfure d'étain sur le chlorure de magnésium anhydre;

3° Enfin de l'étude du sulfure de magnésium cristallisé il résulte que ce sulfure, beaucoup moins altérable que le sulfure amorphe, se rapproche des sulfures alcalino-terreux pour la plupart des réactions. Il s'en distingue notamment par sa complète irréductibilité par le carbone, ce qui le place au premier rang des sulfures indécomposables par ce réducteur. Par suite de sa fusion, ce sulfure subit d'ailleurs une polymérisation très nette.

Nos essais calorimétriques nous ont donné, pour la chaleur de dissolution, dans l'acide chlorhydrique (16^{gr}, 25 par litre), du sulfure de magnésium cristallisé, les chiffres suivants correspondant à 56^{gr} de sulfure :

I.	II.
38 ^{cc} , 1	37 ^{cc} , 9

M. Sabatier (*Annales de Chimie*, 5^e série) avait obtenu,

pour le sulfure amorphe, un chiffre variant de 37,4 à 38,4.

L'augmentation de densité du sulfure cristallisé n'entraînerait donc pas une variation de la chaleur de dissolution.

CHAPITRE IV.

SULFURES DE ZINC ET DE CADMIUM.

I. — SULFURE DE ZINC.

Le sulfure de zinc cristallisé existe sous deux variétés dimorphes : la blende et la würtzite. Cette dernière variété a été à l'origine un produit de laboratoire. Sa découverte est due à MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ⁽¹⁾ qui l'obtenaient en faisant passer de l'hydrogène sur la blende naturelle portée au rouge vif; dans cette expérience il ne s'est produit aucune trace d'hydrogène sulfuré et cependant tout le sulfure de zinc a été comme volatilisé et transporté dans les parties moins chaudes de l'appareil où on le trouve sous forme de prismes hexagonaux réguliers parfaitement transparents. On sait d'ailleurs qu'il n'y a eu qu'une volatilisation apparente de la blende.

Les mêmes auteurs obtinrent encore la würtzite sous forme de prismes dodécagonaux basés *mh'p*.

Peu de temps après M. Friedel trouvait un échantillon naturel de ce sulfure dans la collection de l'École des Mines et lui donnait le nom de würtzite. A la suite de l'important Mémoire de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost un certain nombre de chimistes ont reproduit ce minéral.

M. Sidot ⁽²⁾ faisait réagir la vapeur de soufre sur l'oxyde de zinc au rouge cerise; il sublime également le

⁽¹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST, *Comptes rendus*, 1861, t. LII, p. 920.

⁽²⁾ SIDOT, *Comptes rendus*, 1866, t. LXII et LXIII.

sulfure amorphe ou la blende dans un courant de vapeurs de soufre, de gaz sulfhydrique, de gaz sulfureux ou d'azote. Les cristaux ainsi obtenus ont été étudiés cristallographiquement par M. Friedel ⁽¹⁾. Enfin M. Hautefeuille ⁽²⁾, en calcinant au fond d'un creuset de porcelaine du sulfure amorphe recouvert d'alumine en poudre très légère, recueille au milieu de la masse des prismes hexagonaux hémimorphes, présentant une pyramide à une extrémité et une base à l'autre.

Préparation du sulfure de zinc cristallisé au four électrique. — Le sulfure de zinc étant volatil aux plus hautes températures que l'on peut produire dans les fours de laboratoire ou de l'industrie devait certainement distiller au four électrique ; c'est ce que nous avons constaté dans nos expériences.

1° Nous avons placé le sulfure de zinc amorphe précipité dans le tube de charbon d'un four à tube alimenté par un courant de 300 ampères et de 60 volts. Après cinq minutes on arrête l'expérience et l'on trouve ensuite dans l'intérieur du tube refroidi une masse cristalline présentant en son milieu de beaux cristaux transparents.

2° Dans une autre expérience, faite avec un courant intense de 1000 ampères sous 45 volts, la volatilisation a été complète; le sulfure de zinc formait, dans la partie froide du tube, un anneau mi-partie fondu, mi-partie cristallisé et sans aucune trace de réduction.

5° Les méthodes précédentes nous donnent une masse très nettement cristalline; toutefois les cristaux qu'on en peut isoler n'atteignent que des dimensions très restreintes, ce qui s'explique par la rapidité de l'expérience. On sait, en effet, qu'une volatilisation rapide, suivie d'un refroidissement brusque, fournit généralement des cristaux très

(1) FRIEDEL, *Comptes rendus*, 1866.

(2) HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, 1881, t. XCIII, p. 824.

petits; c'est d'ailleurs un artifice que l'on utilise pour produire un corps en poudre très ténue, cristalline ou non. Nous avons changé alors notre dispositif :

La cavité d'un four électrique ordinaire a été complètement remplie par de la magnésie presque au niveau des charbons; le couvercle a été percé en son centre de manière à permettre l'introduction d'un creuset de charbon dont le fond était à 2^{cm} environ de l'arc. Ce creuset est complètement rempli de sulfure amorphe comprimé; on ajoute en outre un petit fragment de soufre et le creuset est ensuite fermé. On fait alors jaillir l'arc qui chauffe le creuset par sa partie inférieure; après quelques minutes, le sulfure amorphe fond puis se volatilise en donnant de beaux cristaux de würtzite.

Propriétés du sulfure de zinc cristallisé. — Les cristaux obtenus affectent la forme de prismes hexagonaux héli-morphes agissant très fortement sur la lumière polarisée. Leur densité est de 3,98. D'ailleurs l'ensemble de leurs propriétés chimiques les identifie complètement avec la würtzite obtenue par les autres procédés.

Nous avons donc obtenu la würtzite par volatilisation directe du sulfure amorphe. Si de plus nous nous reportons au Mémoire de MM. Sainte-Claire Deville et Troost (¹), nous verrons également qu'il nous a été donné de répondre à la question que se posaient ces savants :

« Il semble, disaient-ils, que la blende octaédrique se fasse soit par voie humide, soit par voie sèche, à basse température, alors que la blende hexagonale serait un produit d'origine ignée; toutefois lorsqu'on fait agir, au rouge, l'hydrogène sulfuré sur un morceau de quartz recouvert d'une poudre fine de sulfure amorphe, on obtient la blende octaédrique. »

(¹) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST, *Annales de Chimie*, 4^e série, t. V.

Le four électrique nous a donc permis de constater que, aux plus hautes températures que nous pouvons produire, la würtzite est la variété correspondant au dimorphisme du sulfure de zinc.

Analyse.

A l'analyse nous avons obtenu :

	I.	II.	Théorie pour ZnS.
Zn.....	67,30	67,25	67,01
S.....	32,25	32,60	32,98

Sulfure de cadmium. — Le sulfure de cadmium cristallisé existe dans la nature; on le désigne sous le nom de *greenockite*. Ce minéral, relativement rare, a été reproduit par un assez grand nombre d'expérimentateurs.

Durocher ⁽¹⁾ le premier reproduit la greenockite en faisant réagir au rouge l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de cadmium en vapeurs.

Les méthodes de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ⁽²⁾ (sublimation du sulfure amorphe dans un courant d'hydrogène ou fusion d'un mélange d'oxyde de cadmium, de sulfure de baryum et de fluorure de calcium) donnent également de bons résultats.

Citons également les procédés de M. Sidot ⁽³⁾ (fusion au rouge de l'oxyde de cadmium dans la vapeur de soufre) et de Schüller ⁽⁴⁾ (fusion du sulfure amorphe dans un mélange de carbonate de potassium et de soufre).

Signalons enfin comme dernier procédé de cristallisation par voie sèche la méthode de M. Hautefeuille ⁽⁵⁾ con-

(1) DUROCHER, *Comptes rendus*, 1851, t. XXXII, p. 823.

(2) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST, *Comptes rendus*, 1861, t. LII, p. 920.

(3) SIDOT, *Comptes rendus*, 1866.

(4) SCHÜLER, *Ann. Chem. Pharm.*, t. LXXXVII, p. 34.

(5) HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, 1881, t. XCIII, p. 826.

sistant à calciner le sulfure amorphe recouvert d'une épaisse couche d'alumine non tassée; il obtient ainsi des prismes hexagonaux hémimorphes présentant la base p à une extrémité et les pyramides $b_1 b_2^1$ à l'autre.

Quant aux procédés de cristallisation par voie humide entrepris par Geitner ⁽¹⁾ (action d'une solution d'acide sulfureux sur le cadmium métallique à 200° en tubes scellés), ils ne donnent que des résultats peu précis avec production de sulfure amorphe mélangé de quelques parties cristallisées.

Il ressort de cet historique que la fusion directe n'a pas encore pu être employée pour le sulfure amorphe. Nous avons pu la réaliser au moyen du four électrique.

Préparation du sulfure de cadmium cristallisé au four électrique. — 1° Dans une première expérience nous sommes servi du four petit modèle alimenté par un courant de 35 ampères et de 35 volts; au bout de quelques minutes sous l'action du courant, le sulfure amorphe se convertit en greenœkite; les cristaux nous ont présenté les faces p ainsi que les pyramides terminales.

A l'analyse nous obtenons :

		Théorie pour Cd S.
Cd.....	77,30	77,74
S.....	22,01	22,25

2° Nous nous sommes servi ensuite d'un courant de 300 ampères sous 60 volts, le sulfure amorphe était introduit dans le tube de charbon d'un four électrique à tube. Après dix minutes de chauffe nous trouvons, dans la partie du tube dont la température est voisine de celle du foyer, un anneau nettement cristallisé de sulfure de cadmium n'ayant subi aucune réduction.

(1) GEITNER, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXIX, p. 350.

3° Enfin, utilisant le procédé employé pour le sulfure de zinc et consistant à chauffer par sa base un creuset de charbon renfermant le sulfure amorphe, nous avons pu obtenir de beaux échantillons de greenœkite; le courant utilisé était de 1000 ampères sous 60 volts et la durée de la chauffe de dix minutes environ.

Propriétés du sulfure de cadmium cristallisé. — Le sulfure de cadmium obtenu au four électrique est translucide, jaune orangé. Son système cristallin est nettement le système hexagonal. On peut d'ailleurs percevoir nettement les pyramides terminales; la densité des cristaux est voisine de 4,8. L'ensemble de ses propriétés chimiques est analogue à celles du sulfure amorphe.

En résumé :

1° Nous avons obtenu par sublimation directe le sulfure de cadmium cristallisé.

2° Nous avons montré que la forme cristalline de ce sulfure correspondant aux plus hautes températures que peut nous fournir le four électrique était la forme hexagonale.

CHAPITRE V.

FER. — CHROME. — NICKEL. — COBALT.

Fer. — Le fer est susceptible de s'unir directement au soufre sous l'action de la chaleur; toutefois, le produit obtenu ainsi ne répond pas à une formule définie comme le montrent les analyses de Proust, Bredlberg et Rammelsberg ⁽¹⁾ qui lui attribuent la formule Fe^6S^5 . On obtient également des produits de composition variable, d'après Warren ⁽²⁾ et Arfvedson ⁽³⁾, dans l'action de l'hy-

(1) PROUST, RAMMELSBURG, *Monatsberichte Academie de Berlin*, 1862.

(2) WARREN, *Chem. News*, t. LVIII, p. 117.

(3) ARFVEDSON, *Annales de Poggendorff*, t. I, p. 72.

drogène sur le sulfate de sesquioxyde et sur le sulfate de protoxyde; dans ce dernier cas, les analyses d'Arfvedson conduisent à la formule Fe^2S . Ce sous-sulfure Fe^2S a d'ailleurs été obtenu par Campbell ⁽¹⁾, dans l'étude de la diffusibilité des sulfures fondus. Nous l'avons également obtenu comme terme final d'un grand nombre de réductions. Rappelons enfin les expériences de M. Sidot ⁽²⁾ (action de H^2S sur Fe^3O^4 au rouge) et de M. Baubigny ⁽³⁾ (action en vase clos d'une atmosphère de H^2S sur une solution de sulfate de fer) qui nous donnent un produit à structure cristalline très voisin du protosulfure. On sait, d'ailleurs, que l'on obtient facilement les sulfures définis Fe^2S^3 et Fe^3S^4 .

En résumé, les sulfures de fer artificiels connus et de composition définie sont FeS , Fe^2S^3 , Fe^3S^4 et Fe^2S ; à côté de ces produits viennent se placer les pyrites de formule FeS^2 .

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, nous obtenons facilement le sous-sulfure Fe^2S au four électrique; nous nous occuperons tout d'abord de ce composé.

Préparation du sous-sulfure Fe^2S . — Nous préparons d'abord un sulfure voisin de FeS par union directe de la limaille de fer et du soufre et nous le soumettons en assez grande masse à la puissante action calorifique d'un courant de 900 ampères sous 60 volts. Après cinq minutes de chauffe, on obtient un produit répondant nettement à la composition du sous-sulfure Fe^2S .

A l'analyse, nous avons eu :

	I.	II.	Théorie pour Fe^2S .
Fer	78,20	78,05	77,77
Soufre	21,40	21,80	22,22

⁽¹⁾ CAMPBELL, *Amer. Chem. Journal*, t. XVIII, p. 707.

⁽²⁾ SIDOT, *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 1257.

⁽³⁾ BAUBIGNY, *Comptes rendus*.

Propriétés. — Ce composé se présente sous forme d'une masse jaunâtre se pulvérisant assez facilement; sa structure est cristalline. Nous n'avons pu toutefois isoler des cristaux nettement définis au point de vue cristallographique.

Nous avons étudié l'action des principaux agents chimiques sur ce corps :

Le fluor l'attaque sous l'action d'une légère élévation de température, avec incandescence et production de fluorure anhydre.

Le chlore attaque la substance légèrement chauffée avec incandescence et formation de chlorure de soufre.

L'oxygène réagit également avec incandescence et dégagement de gaz sulfureux.

L'iode en tubes scellés l'attaque vers 200° et paraît déplacer complètement le soufre avec formation de l'iodure correspondant.

Les hydracides gazeux réagissent à froid; il est toutefois nécessaire de chauffer légèrement pour les gaz bromhydrique et iodhydrique.

Le chlorure de phosphore, le chlorure d'arsenic produisent une vive incandescence avec formation du sulfure correspondant.

Parmi les réducteurs, nous avons surtout étudié l'action du carbone.

Action du carbone et d'une haute température sur Fe_2S_3 . — Nous avons opéré avec le dispositif du four à tube. Le sous-sulfure mélangé de carbone en excès a été chauffé pendant cinq minutes par un courant de 1000 ampères sous 60 volts.

La désulfuration est complète et la fonte obtenue analysée nous a fourni les chiffres suivants :

Fer	95,6
Carbone total.....	4,3
Graphite	0,15

Désulfuration de quelques minerais sulfurés de fer.

— Dans une autre série de recherches, il nous a paru intéressant d'étudier comment se comporteraient au four électrique quelques minerais sulfurés du fer.

Nous avons employé la pyrite cubique, la marcassite et la chalcopryrite.

1° *Pyrite cubique*. — Le minerai que nous avons soumis à l'action du four électrique présentait la composition suivante :

Fer.....	52,2
Soufre.....	44,7
Silice.....	2,8
Alumine.....	traces
Alcalis.....	traces

Dans une première expérience, avec un courant de 300 ampères et de 60 volts, nous obtenons, après cinq minutes de chauffe, le sous-sulfure précédemment signalé, ce qui nous donne un nouveau procédé de préparation de ce corps. Nous avons précédemment étudié l'action du carbone sur ce sous-sulfure.

2° *Marcassite*. — La marcassite employée contenait une plus forte proportion de silice; le minerai employé avait pour composition :

Fer.....	41,7
S.....	48,1
SiO ²	7,8
Al ² O ³	0,8
Alcalis.....	traces

Nous avons cherché à obtenir la désulfuration de ce minerai et nous l'avons réalisée en le soumettant pendant dix minutes, au four à tube, à l'action d'un courant de 1000 ampères sous 50 volts. La fonte grise obtenue répondait à la composition suivante :

Fer.....	94,83
Carbone total.....	3,02
Graphite.....	2,05
Silicium.....	0,83

3° *Pyrite cuivreuse*. — Signalons également les résultats obtenus avec la pyrite de cuivre; il nous suffira de placer en regard de la composition du minerai celle du produit obtenu après une chauffe de dix minutes sous l'action d'un courant de 1000 ampères sous 60 volts.

Composition			
du minerai.		de la fonte obtenue.	
Fer.....	26,3	Fer.....	36,7
Cuivre.....	41,4	Cuivre.....	52,3
Soufre.....	32,1	Soufre.....	10,3
Silice.....	traces	Graphite.....	traces

La présence du cuivre dans un minerai sulfuré de fer retarde donc la désulfuration; nous aurons l'explication de ce fait dans l'étude de la désulfuration directe du sulfure de cuivre.

Sulfures de chrome. — On connaît deux sulfures de chrome : le protosulfure CrS et le sesquisulfure Cr_2S_3 . A l'état anhydre, le protosulfure n'avait pas encore été obtenu cristallisé; nous avons réalisé cette cristallisation. Nous nous sommes également proposé d'étudier l'action réductrice du four électrique sur ces sulfures de chrome.

1° *Sesquisulfure* Cr_2S_3 . — Le sesquisulfure a été préparé par M. H. Moissan (1) en faisant réagir le gaz sulfhydrique sur le chlorure chromique anhydre porté à 440°; il se présente alors sous forme de paillettes nacrées à éclat métallique. Si l'on emploie l'anhydride chromique à la

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. XC.
M.

place du chlorure, on obtient des aiguilles flexibles, inattaquables par l'acide nitrique, d'après Harten ⁽¹⁾.

Traübe ⁽²⁾ le prépare en faisant agir le gaz sulfhydrique sur le sulfate de sesquioxyde ou sur l'oxalate de chrome au rouge.

Gautier et Hallopeau ⁽³⁾ font réagir le sulfure de carbone sur la fonte de chrome portée au rouge.

Müller ⁽⁴⁾ traite le bichromate de potasse par un polysulfure alcalin.

Enfin, Fellengberg ⁽⁵⁾ fait réagir un mélange de carbonate de potassium et de soufre sur le sesquioxyde.

Nous préparons le sesquisulfure de chrome, en larges paillettes cristallines, en traitant le sulfate rouge de chromé, insoluble dans l'eau, par le foie de soufre. A cet effet, nous mélangeons le sulfate au foie de soufre dans les proportions de 250^{gr} de foie de soufre pour 100^{gr} de sulfate anhydre. Ce mélange est placé dans un creuset ordinaire et chauffé dans un feu de charbon pendant quelques heures. Après refroidissement, on trouve dans le creuset de magnifiques plages cristallines de sesquisulfure mélangées à des sels de potassium et de chrome. Nous avons chauffé directement ce produit au four électrique; sous l'action d'un courant de 900 ampères sous 50 volts, on obtient, au bout de trois minutes, une masse bien fondue, à texture cristalline, renfermant encore une certaine quantité de potassium.

Nous avons enlevé toute trace de sels de potassium par des lavages à l'eau et le produit obtenu était constitué par du sesquisulfure fondu.

(1) HARTEN, A., t. XXXVII, p. 349.

(2) TRAÜBE, A., t. LXVI, p. 98,

(3) GAUTIER et HALLOPEAU, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1001.

(4) MÜLLER, *Annales de Poggendorff*, t. CXVII, p. 404.

(5) FELLENGBERG, *Annales de Poggendorff*, t. L, p. 77.

		Théorie pour Cr^2S^3 .
Cr	52,40	52,18
S	47,30	47,81

Dans une autre expérience, nous nous sommes servi des lamelles précédemment obtenues, mais dans lesquelles nous avons enlevé toute trace de potassium par la pulvérisation et des lavages répétés. Le produit était du sesquisulfure pur.

Ce sesquisulfure a été traité, dans le tube d'un four à tube, par un courant de 1000 ampères sous 60 volts. Après cinq minutes de chauffe, la substance paraissant fondue, l'expérience était arrêtée.

A l'analyse, le produit de la réduction nous a donné :

	I.	Théorie pour CrS .
Cr	62,45	62,085
S	37,30	37,914

Nous obtenons ainsi le protosulfure fondu dont nous allons nous occuper.

2° *Protosulfure* CrS . — A l'état anhydre et amorphe, il a été préparé par M. H. Moissan ⁽¹⁾ en faisant réagir l'hydrogène sur le sesquisulfure ou en soumettant, à 440° , le chlorure chromeux à un courant d'hydrogène sulfuré; dans ce dernier cas, la substance obtenue a conservé « l'aspect micacé du protochlorure ».

Nous préparons ce corps en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du chrome métallique obtenu par M. H. Moissan au four électrique ⁽²⁾; la réaction a lieu à

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Sulfures de chrome* (*Comptes rendus*, 1885).

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Nouvelles recherches sur le chrome* (*Comptes rendus*, 1894).

la température que peut fournir un bon fourneau à réverbère alimenté au feu de coke ; 100^{es} de chrome métallique exigent, pour se sulfurer complètement, six à huit heures de chauffe dans un courant de gaz sulfhydrique.

Par ce procédé, nous obtenons une masse métallique à texture cristalline, se pulvérisant facilement en donnant une poudre noire dont la densité est de 3,97.

Préparation du sulfure de chrome cristallisé. — Ayant ainsi préparé une certaine quantité de sulfure amorphe et anhydre, nous le soumettons, dans le tube de charbon du four électrique à tube, à l'action d'un courant de 900 ampères sous 50 volts pendant quelques minutes ; le produit se fluidifie complètement et, par refroidissement, on obtient un culot présentant une cassure nettement cristalline et des géodes tapissées d'aiguilles prismatiques. Il est important de limiter rigoureusement la durée de la chauffe à la fusion de la substance amorphe, si l'on veut éviter toute réduction partielle.

Le sulfure ainsi obtenu se présente sous forme de prismes allongés, non transparents. Sa dureté est assez grande ; il raye facilement le quartz. Sa densité a été trouvée égale à 4,08 ; elle est donc supérieure à celle du sulfure amorphe.

A l'analyse, nous avons obtenu les chiffres suivants :

		Théorie pour Cr S.
Chrome	62,3	62,085
Soufre.....	37,2	37,914

Propriétés chimiques du sulfure de chrome cristallisé. — Le fluor n'attaque pas le sulfure cristallisé à froid ; aussitôt que la température s'élève, il se produit une vive incandescence.

Le chlore, vers 340°, produit du sesquichlorure de

chrome ainsi que du chlorure de soufre. Le brome réagit à une température plus élevée et donne du bromure chromique; avec l'iode, la réaction est encore plus lente mais a lieu facilement en tubes scellés vers 300°.

L'action de l'oxygène est très vive; il se produit, dès le rouge sombre, du sesquioxyde de chrome, du sulfate de sesquioxyde avec dégagement de gaz sulfureux.

L'anhydride fluorhydrique fournit du fluorure chromeux à froid; si l'on chauffe légèrement, il se produit une vive incandescence.

Le gaz chlorhydrique réagit au rouge avec incandescence en produisant du chlorure chromeux.

Avec les hydracides gazeux, bromhydrique et iodhydrique, il faut chauffer jusqu'au rouge vif.

L'acide sulfurique réagit peu à froid; si l'on chauffe légèrement, l'attaque est très vive, avec production de soufre, de gaz sulfureux et de sulfate de sesquioxyde.

L'acide nitrique et l'eau régale attaquent complètement le sulfure de chrome cristallisé à la température ordinaire en donnant de l'acide sulfurique et de l'azotate chromique; il suffit d'élever un peu la température pour que l'attaque devienne très vive.

La vapeur d'eau ne réagit qu'au rouge vif; il y a production de sesquioxyde de chrome non cristallisé et dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les oxydants énergiques : chlorate de potassium, bioxyde de plomb, nitrate de potassium, attaquent facilement le sulfure de chrome cristallisé; en chauffant légèrement, la réaction a lieu avec incandescence.

Les chlorures et oxychlorures des métalloïdes donnent également une vive réaction avec la substance légèrement chauffée; il y a production du sulfure correspondant.

Fondu avec la potasse au creuset d'argent, le protosulfure de chrome cristallisé se convertit en chromate et sulfate solubles.

Les carbonates alcalins agissent différemment suivant la température; au point de fusion du mélange, il y a formation de sesquioxyde de chrome, de sulfure de potassium et de sulfate double. Si l'on élève la température, il se produit du chromate neutre de potassium.

Les réducteurs agissent difficilement sur le protosulfure de chrome cristallisé. A 1200° , au four à réverbère, l'hydrogène ne donne pas trace de réduction. Quant à l'action du carbone, elle a été étudiée au four électrique. En variant la durée entre cinq et dix minutes, avec un courant de 300 ampères sous 45 volts, les produits obtenus ont une composition variable; ils renferment tous encore une certaine quantité de soufre : ce sont des fontes de chrome plus ou moins sulfurées.

Quant à la désulfuration complète, elle peut être obtenue si, opérant dans les conditions précédentes, le courant est de 1000 ampères sous 60 volts.

En résumé :

Nous avons montré que le sulfure amorphe, produit dans l'attaque du métal par l'hydrogène sulfuré, est susceptible d'être obtenu cristallisé; que ce sulfure possède une stabilité relative aux hautes températures mais que, néanmoins, il peut être complètement désulfuré.

Sulfures de nickel et de cobalt. — I. *Sulfure de nickel.* — A l'état cristallisé le sulfure de nickel constitue la millérite. De Sénarmont ⁽¹⁾ en a tenté sans succès la reproduction artificielle. M. Baubigny ⁽²⁾ a obtenu de petits cristaux aciculaires de millérite en chauffant en vase clos à 80° une dissolution acide de sulfate de nickel avec une atmosphère de gaz sulfhydrique.

Dans nos expériences nous avons tout d'abord préparé le protosulfure amorphe NiS par combinaison directe du

(1) DE SÉNARMONT, *Annales de Chimie et de Physique*, 1851.

(2) BAUBIGNY, *Comptes rendus*, 1882, t. XCIV; p. 963.

nickel réduit et du soufre ; après une chauffe d'une demi-heure, dans le four petit modèle, alimenté par un courant de 35 ampères sous 35 volts, il nous a donné le sous-sulfure Ni^2S , jaune bronze, déjà signalé par Berthier ⁽¹⁾.

Le mélange de sulfate de nickel desséché et de charbon nous a donné également, dans les mêmes conditions, le même sous-sulfure Ni^2S :

		Théorie pour Ni^2S .
Ni	78,70	78,54
S	21,25	21,45

La densité de ce corps est de 5,52.

Ce sous-sulfure a été ensuite soumis à des courants plus intenses de 900 ampères et de 50 volts.

Après cinq minutes de chauffe la fonte de nickel obtenue comportait encore 4 pour 100 environ de soufre.

Nickel.....	90,01
S.....	4,23
C total.....	5,50
Graphite.....	5,38

Il n'en existait plus que des traces après une nouvelle chauffe de dix minutes dans les conditions précédentes.

II. *Sulfure de cobalt*. — Le protosulfure de cobalt, CoS , cristallisé, est un minéral rare.

M. Hjortdahl ⁽²⁾ a obtenu le protosulfure de cobalt en prismes gris d'acier par fusion d'un mélange de sulfate de cobalt, de sulfure de baryum et de chlorure de sodium.

Nous avons essayé de reproduire cette cristallisation en soumettant au four électrique petit modèle le mélange de sulfate anhydre et de charbon ; le culot obtenu n'est pas

(1) MOISSAN et OUVRARD, *Le Nickel*.

(2) HJORTDAHL, *Comptes rendus*, t. LXV, p. 75.

crystallisé, il est constitué par une masse amorphe, métallique, d'un gris d'argent, de protosulfure de cobalt.

		Théorie pour Co S.
Co.....	65,01	64,73
S	34,90	35,26

Nous avons cherché ensuite à obtenir la désulfuration de ce produit et à cet effet nous l'avons soumis à l'action du courant intense de 900 ampères et de 60 volts pendant dix minutes.

La fonte obtenue présentait la composition suivante :

Co.....	95,10
S	0,013
C total.....	4,70
Graphite.....	4,60

Enfin une nouvelle chauffe identique lui enlevait toute trace de soufre.

CHAPITRE VI.

MANGANÈSE. — ALUMINIUM.

Sulfure de manganèse. — Le sulfure de manganèse cristallisé est connu sous le nom d'*alabandine*, il se présente dans la nature en cristaux cubiques ou octaèdres dérivés; on en a trouvé à Königshülle (¹) certains échantillons constitués par des octaèdres réguliers modifiés par les faces du dodécaèdre b_1 .

Un assez grand nombre de savants se sont préoccupés d'obtenir ce minéral; nous citerons par ordre chronologique les résultats obtenus :

(¹) FUCHS, *Die Künst. darg. Min.*, p. 44.

Schneider ⁽¹⁾ fond 1 partie de sulfate de manganèse avec 12 parties de carbonate de potassium et 12 de soufre; il n'obtient qu'une cristallisation confuse.

Sidot ⁽²⁾ prépare le sulfure de manganèse cristallisé « sous forme de prismes hexagonaux se comportant comme la blende hexagonale avec la lumière polarisée » en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le sulfure amorphe. En juin 1887, M. Baubigny ⁽³⁾ reproduit l'alabandine en procédant de la façon suivante : « On dissout dans 150^{gr} d'eau 1^{gr}, 100 de sulfate de manganèse additionné d'un petit excès d'acétate d'ammoniaque et de quelques gouttes d'acide acétique, saturant à 0° par l'hydrogène sulfuré et scellant le vase à la lampe, en abandonnant à la température ambiante de + 5° à 35°, on obtient au bout de cinq années des cristaux octaédriques très nets. »

En 1881, M. Camot utilise l'action de l'hydrogène sulfuré sur un composé quelconque de manganèse.

En 1889, MM. Gautier et Hallopeau ⁽⁴⁾, en chauffant le manganèse vers 1400° dans la vapeur sèche de sulfure de carbone, constatent « que ce métal se recouvre sans fondre d'une couche noirâtre qui augmente lentement et par percussion se détache à froid d'un bloc métallique; c'est d'ailleurs une substance à cassure cristalline ».

L'alabandine n'a donc jamais été obtenue en cristaux par voie sèche sous l'action directe de la chaleur sur le sulfure amorphe.

Dans cette étude du sulfure de manganèse, il était intéressant d'employer les méthodes du four électrique, d'abord pour obtenir des cristaux d'assez grandes dimensions et en outre pour étudier la stabilité du sulfure à haute

⁽¹⁾ SCHNEIDER, *Pogg. Ann.*, t. CLI; p. 449.

⁽²⁾ SIDOT, *Comptes rendus*, 1868, t. LXVI; p. 1258.

⁽³⁾ BAUBIGNY, *Comptes rendus*, 1887.

⁽⁴⁾ GAUTIER et HALLOPEAU, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 808.

température. Pour ces expériences nous nous sommes servi soit du mélange de sulfate et de charbon, soit du sulfure amorphe préparé par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

1° On soumet l'oxyde de manganèse Mn^2O^3 ou le carbonate portés au rouge à l'action des vapeurs de soufre entraînées par un courant d'hydrogène, d'après la méthode d'Arfvedson et Rose ⁽¹⁾. On peut substituer à l'action des vapeurs de soufre le gaz sulfhydrique ou mieux encore le sulfure de carbone, ce qui a été reconnu tout d'abord par Fölker, par Fellingberg, ainsi que par Henner et ensuite par Ebelmen.

2° Le second procédé de préparation du sulfure amorphe consiste à déshydrater le sulfure précipité ; ce résultat est obtenu par la méthode de MM. de Clermont et Guiot ⁽²⁾ qui chauffent le sulfure précipité dans le gaz sulfhydrique ; le sulfure rose se transforme en sulfure vert qui exige une température de 500° pour devenir complètement sec.

3° Enfin nous avons obtenu d'assez grandes quantités de sulfure amorphe.

Par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de manganèse anhydre porté au rouge ou sur le manganèse métallique obtenu par le procédé de M. H. Moissan ⁽³⁾.

Fusion et cristallisation du sulfure de manganèse. —

1° Nous plaçons dans la cavité d'un four électrique 100^{gr} environ de sulfate de manganèse, parfaitement desséché, mélangé au préalable avec la quantité de carbone correspondant à la formule $SO^4Mn + 4C$. Après une chauffe de vingt minutes environ sous l'action d'un courant de

(1) ARFVEDSON, *Pogg. Ann.*, t. CX ; p. 120. — H. ROSE, *Jahresberichte*, 1860, p. 644.

(2) CLERMONT et GUIOT, *Annales de Chimie*, 5^e série, t. XII.

(3) H. MOISSAN, *Sur la préparation du manganèse au four électrique* (*Comptes rendus*, t. XCVI ; p. 349).

40 ampères et de 30 volts, on obtient une masse de sulfure fondu présentant à sa surface des parties nettement cristallisées.

2° L'expérience précédente a été répétée dans les mêmes conditions avec le sulfure amorphe ; nous avons également obtenu des cristaux très nets.

3° Nous avons ensuite utilisé un courant plus intense de 300 ampères sous 60 volts ; après cinq minutes de chauffe le sulfure amorphe ou le mélange de sulfate et de charbon nous donne un culot de sulfure fondu à texture cristalline.

4° Enfin, dans une dernière expérience, utilisant le dispositif décrit précédemment pour la volatilisation des sulfures de zinc et de cadmium ⁽¹⁾ nous avons pu, sous l'action d'un courant de 1000 ampères sous 50 volts, obtenir des cristaux d'assez grandes dimensions de sulfure de manganèse cristallisé. A l'analyse nous avons obtenu :

	I.	II.	Théorie pour MnS.
Mn	63,28	63,05	63,133
S	36,70	36,25	36,866

Le sulfure cristallisé ainsi obtenu se présente soit sous la forme de cubes, soit sous la forme d'octaèdres dérivés transparents. Ces cristaux n'agissent pas sur la lumière polarisée. La densité du sulfure cristallisé a été trouvée égale à 3,92 ; celle du sulfure fondu à 4,06. Le sulfure cristallisé a la dureté du sulfure naturel : 3,5 à 4 ; le sulfure fondu est notablement plus dur, il peut rayer le quartz.

Ce sulfure se différencie donc du sulfure amorphe par une augmentation de densité et de dureté.

(1) Chapitre IV, p. 26.

Propriétés chimiques du sulfure de manganèse fondu ou cristallisé. — D'une façon générale ce sulfure de manganèse cristallisé ou fondu est plus lentement attaqué par les divers réactifs chimiques que le sulfure amorphe.

L'hydrogène n'a pas d'action à 1200°.

Le fluor ne réagit pas à froid, mais au-dessous du rouge il se produit une vive incandescence accompagnée de fumées blanches.

Le chlore vers 350° réagit avec incandescence et formation de chlorure de soufre; le brome attaque le sulfure de manganèse cristallisé à une température plus élevée; l'iode en tubes scellés vers 600° nous a donné l'iodure anhydre.

Dans l'oxygène il s'enflamme au-dessous du rouge; les corps oxydants, chlorate de potassium, azotate, anhydride phosphorique, provoquent également une vive réaction sur la substance légèrement chauffée.

Les hydracides fluorhydrique et chlorhydrique réagissent à froid; il faut chauffer légèrement pour les gaz bromhydrique et iodhydrique.

Les chlorures et oxychlorures des métalloïdes donnent aussi une vive incandescence avec production du sulfure correspondant.

Enfin, parmi les réducteurs puissants, nous avons examiné spécialement l'action du carbone.

Action du carbone sur MnS cristallisé. — Une des réactions particulièrement intéressantes est l'action du charbon à haute température; nous avons été surpris de ce fait que les cristaux ne présentaient pas traces de réduction. Étant donnée la facile réduction des sulfures de fer, nickel, cobalt et chrome, il nous a paru nécessaire de rechercher avec soin l'action prolongée du carbone en excès sur le sulfure de manganèse cristallisé ou fondu. A cet effet, nous avons chauffé pendant quinze minutes, par un courant de 1000 ampères sous 60 volts, le sulfure cristallisé avec un excès de charbon, dans le tube d'un

four à tube. La substance obtenue présentait encore des cristaux nets et transparents du sulfure cristallisé; une certaine quantité de graphite avait toutefois été dissoute par le sulfure fondu.

En résumé, nous avons reproduit sous sa forme naturelle l'alabandine et nous avons fait voir que ce sulfure cristallisé se plaçait au premier rang des sulfures indécomposables à haute température par le charbon.

Sulfure d'aluminium. — La combinaison directe du soufre et de l'aluminium a tout d'abord été réalisée par Knapp et Ebel ⁽¹⁾ en faisant agir le soufre sur l'aluminium fondu.

Parkinson ⁽²⁾ fait agir la vapeur de soufre sur un mélange préalable de soufre et d'aluminium; mais, ainsi que le fait remarquer Reichel ⁽³⁾, la combinaison ayant lieu au-dessus de la température d'ébullition du soufre, il paraît inutile d'opérer sur le mélange d'aluminium et de soufre. Aussi Reichel prépare-t-il le sulfure d'aluminium en faisant passer, sur de l'aluminium porté au rouge, des vapeurs de soufre entraînées par un courant d'hydrogène; il obtient ainsi une masse composée de deux couches distinctes: la supérieure jaune clair d'aspect cristallin; l'inférieure d'un gris noirâtre sans aucune structure cristalline. Cette variété noire aurait été également obtenue par Stein ⁽⁴⁾ par combustion de l'aluminium dans la vapeur de soufre. Il semblait donc qu'il existât deux variétés de sulfure d'aluminium: l'une noire amorphe; l'autre jaune à texture cristalline.

En opérant ainsi que Reichel dans une nacelle de por-

(1) KNAPP et EBEL, *Dingler's polytechn. Journal*, t. CCXXIX, p. 69.

(2) PARKINSON, *Chem. Society*.

(3) REICHEL, *J. für pr. Ch.*, 8^e série, t. LV.

(4) STEIN, *J. für prakt. Chemie*, 2^e série, t. III.

celaine, M. Sabatier ⁽¹⁾ a observé que la couche inférieure de ce sulfure est rendue noirâtre par des parcelles métalliques de silicium cristallisé, provenant de l'attaque de la nacelle par le métal. M. Sabatier procède alors de la manière suivante : au centre d'un tube en porcelaine traversé par un courant d'hydrogène sec on place une nacelle de charbon contenant de l'aluminium en limaille; cette nacelle est précédée d'une autre contenant un excès de soufre et placée dans la partie froide du tube. Lorsque celui-ci est porté au rouge vif il est possible de pousser la nacelle contenant le soufre dans la partie chauffée; il y a combinaison avec incandescence, et la substance obtenue est homogène, jaune, compacte, de structure cristalline.

Signalons enfin, comme modes de formation, les diverses réactions auxquelles il est possible de soumettre l'alumine.

Fremy ⁽²⁾ fait agir les vapeurs de sulfure de carbone sur de l'alumine portée au rouge; cette méthode, qui exige une température élevée, donne un produit vitreux constitué par un mélange de sulfure et d'alumine non attaquée.

Vincent ⁽³⁾ produit la fusion de l'alumine avec le sulfure de sodium ou le sulfure de calcium.

Stein ⁽⁴⁾ substitue au sulfure de sodium le mélange de carbonate de soude ou de soufre.

Enfin Violi ⁽⁵⁾ aurait obtenu du sulfure d'aluminium en fondant le sulfate d'alumine avec le soufre.

⁽¹⁾ SABATIER, *Annales de Chimie*, 5^e série, t. XXII.

⁽²⁾ FREMY, *Annales de Chimie*, 3^e série, XXXVIII.

⁽³⁾ VINCENT, *Philosophical Mag.*, 4^e série, t. XIV et *Jahresberichte*; 18.7.

⁽⁴⁾ STEIN, *Journal für prakt. Chemie*, 2^e série, t. III.

⁽⁵⁾ VIOLI, *Berichte der d. chem. Gesellschaft*, t. X, p. 293.

De tous ces procédés, seul celui de M. Sabatier ⁽¹⁾ nous donne un produit pur; nous l'avons toutefois légèrement modifié :

A cet effet sur de l'aluminium en grenaille, placé dans une nacelle de charbon, nous faisons passer à la température du rouge un courant d'hydrogène sulfuré; l'opération se fait dans un fourneau à réverbère alimenté par un bon feu de coke. On peut opérer d'ailleurs sur une grande masse d'aluminium; à la fin de l'attaque on laisse refroidir, soit dans le courant de gaz sulfhydrique employé, soit dans un courant d'hydrogène sec.

On obtient ainsi une substance homogène de couleur jaunâtre, dont la densité, prise dans l'essence de térébenthine, est de 2,37.

Dans cette réaction il s'est souvent formé un anneau de sulfure volatil, décomposable par l'eau, qui n'était autre que du sulfure de silicium provenant du silicium contenu dans l'aluminium industriel.

Fusion du sulfure d'aluminium au four électrique. — Le sulfure d'aluminium amorphe a été chauffé au four électrique avec un courant de 300 ampères et de 50 volts. On observe la fusion, sans volatilisation apparente ni réduction. La masse obtenue fondue présente une structure cristalline ainsi que toutes les propriétés du sulfure d'aluminium Al^2S^3 :

	Analyse.	Théorie.
Al.....	36,30	36,03
S.....	63,54	63,96

La densité du sulfure fondu est égale à celle du sulfure amorphe, ce qui indique l'absence de toute polymérisation. Nous n'avons pas d'ailleurs constaté de différence pour les chaleurs de dissolution.

(1) SABATIER, *Annales de Chimie*, 5^e série, t. XXII; 1881.

Préparation directe du sulfure d'aluminium au four électrique. — Pour préparer directement le sulfure d'aluminium au four électrique nous utilisons la réaction déjà indiquée en 1861 par Ch. Tissier ⁽¹⁾, qui consiste à réduire certains sulfures métalliques par l'aluminium. Nous avons utilisé soit le sulfure d'antimoine, soit le sulfure de zinc.

Le mélange d'aluminium en grenaille et de sulfure de zinc en excès est introduit dans le tube de charbon, bien desséché au préalable, du four électrique.

Après une chauffe de trois minutes environ sous l'action d'un courant de 1000 ampères et de 60 volts, le zinc est totalement déplacé et forme dans la partie froide un manchon métallique s'adaptant exactement aux contours du tube.

Si l'on emploie le sulfure d'antimoine, il sera nécessaire de porter la durée de la chauffe à cinq minutes; on obtient également dans ce cas de l'antimoine volatilisé.

Dans ces expériences, il a pu se produire une petite quantité de carbure d'aluminium, si le métal était en excès.

Propriétés du sulfure d'aluminium fondu et cristallisé. — Le sulfure d'aluminium préparé au four électrique est une substance d'aspect cristallin, dont la densité prise dans l'essence de térébenthine a été trouvée égale à 2,37.

En ce qui concerne ses propriétés chimiques nous n'avons pas rencontré de différences notables avec celles du sulfure que l'on prépare ordinairement. Sa décomposition par l'eau est toutefois beaucoup plus lente.

Enfin nous avons surtout recherché l'action du charbon et d'une haute température sur ce sulfure.

A cet effet, utilisant le courant de 1000 ampères sous

(1) CH. TISSIER, *Comptes rendus*, t. LII; *Ann. de Chim. et de Pharm.*; 1861.

60 volts, nous avons traité, dans le four à tube, le mélange de sulfure d'aluminium et de charbon en excès, pendant quinze minutes.

La substance obtenue était du sulfure d'aluminium n'ayant subi aucune trace de réduction ni de volatilisation, comme on pouvait le constater dans le tube employé.

Le sulfure d'aluminium est donc un sulfure essentiellement indécomposable par le charbon à haute température.

Nous ajouterons que, par sa fusion, il ne subit aucune polymérisation, contrairement à ce que nous avons constaté dans le cas du sulfure de magnésium.

CHAPITRE VII.

ÉTAIN.

Sulfures d'étain. — La combinaison directe de l'étain et du soufre peut donner lieu soit au protosulfure, si l'on emploie un mélange à molécules égales, soit au sesquisulfure Sn^2S^3 , si l'on emploie un excès de soufre. On connaît, en outre, le bisulfure anhydre SnS^2 , jaune d'or, cristallisé en paillettes hexagonales. Ces divers sulfures sont d'ailleurs transformables sous l'action de la chaleur : le bisulfure en un mélange de protosulfure et de sesquisulfure ; le sesquisulfure en protosulfure et en soufre. Dans le genre de recherches que nous avons entrepris il nous suffisait donc de nous servir du protosulfure.

Protosulfure d'étain. — Le protosulfure d'étain a été étudié par M. Ditte (¹). Nous citerons de son travail ce qui est relatif à l'action de la chaleur sur ce sulfure :

« Si dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène pur et sec on introduit une nacelle pleine de fragments de protosulfure et si l'on chauffe graduellement on observe la fusion de la masse vers le rouge

(¹) A. DITTE, *Encyclopédie chimique et Comptes rendus*.

sombre ; puis au rouge vif des vapeurs d'un beau vert. Enfin on voit bientôt se former en avant et en arrière de la nacelle des cristaux de protosulfure qui se déposent en un anneau sur les parois du tube. »

La cristallisation en est donc ainsi obtenue par sublimation.

Dans l'expérience précédente, il y a eu production d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré et lorsque la distillation est complète, il reste dans la nacelle des globules d'étain pur. De plus la teinte verte que prend le tube, au rouge cerise, montre que le sulfure n'étant pas encore fondu, ses vapeurs ont déjà une tension notable.

Il résulte donc des travaux de M. Ditte « ... que le sulfure d'étain se volatilise sans difficulté sous l'action de la chaleur, ses vapeurs éprouvant une décomposition partielle d'autant plus intense que la température est plus haute ; l'étain qui est fixe reste dans la nacelle et le soufre est mis en liberté à l'état d'hydrogène sulfuré quand on opère dans un courant d'hydrogène ».

Il était à prévoir, d'après ces recherches de M. Ditte, que le four électrique ne nous apporterait pas de résultats sensiblement différents.

Nous avons cependant fait deux séries d'expériences :

1° Dans le four petit modèle alimenté par un courant de 45 ampères de 35 volts le protosulfure amorphe cristallise nettement ; la durée de la chauffe était d'environ dix minutes. Le produit obtenu ne présente rien de particulier ; il est cristallisé et présente l'aspect du protosulfure fondu. D'ailleurs nous en avons fait l'analyse et les résultats que nous en avons obtenus nous montrent qu'il n'a pas changé de composition :

		Théorie pour SnS.
Sn.....	78,80	78,66
S.....	21,10	21,33

2° Dans le four grand modèle alimenté par un courant de 1000 ampères sous 50 volts l'expérience a été faite en tubes ; d'abondantes vapeurs se sont dégagées pendant l'expérience qui fut arrêtée après cinq minutes. Le tube refroidi et brisé présentait l'aspect suivant :

α. Dans le fond du tube un culot métallique cristallisé.

β. Sur les parois, des globules fondus incrustés dans le charbon.

γ. Dans la partie froide du tube, une matière amorphe.

Examen du culot métallique. — Ce culot possède une cassure lamelleuse et brillante, à éclat métallique bleuâtre ; sa densité, prise à 15°, a été trouvée égale à 5,27 ; ce qui l'identifie complètement avec le protosulfure d'étain distillé obtenu par M. Ditte et le différencie de celui obtenu par Schneider dans l'action du sulfure amorphe sur le protochlorure fondu.

A l'analyse nous obtenons :

		Théorie pour Sn S.
Sn.....	79,10	78,66
S.....	20,80	21,33

Examen des globules fondus. — Ces globules sont incrustés dans le charbon à une certaine distance du point le plus chaud du tube ; ils sont à cassure cristalline. Leur densité est également voisine de 5,27. Enfin, à l'analyse nous avons eu :

Sn.....	79,46
S.....	20,79

Nous avons donc du protosulfure distillé et fondu.

Examen des poudres de sublimation. — Elles étaient constituées par de l'étain volatilisé mélangé d'une certaine quantité d'oxyde d'étain. Le soufre y faisait entièrement défaut.

Il résulte de nos expériences : 1° que l'on peut obtenir le sulfure d'étain cristallisé par l'emploi du four électrique ; 2° que sous l'action de la haute température utilisée le sulfure d'étain est dissociable en ses éléments étain et soufre ; 3° qu'une recombinaison partielle peut avoir lieu dans les parties peu chauffées du tube de charbon employé, avec formation de sulfure cristallisé.

Action du protosulfure d'étain sur quelques chlorures. — Ayant remarqué que la dissociation complète du sulfure d'étain exige un temps appréciable, nous avons pensé à rechercher s'il était possible d'obtenir des sulfures cristallisés par double décomposition entre les chlorures métalliques et le sulfure d'étain. Eu égard à la facile volatilisation du chlorure stanneux il était à prévoir que la réaction



serait complète au four électrique si le sulfure MS était indécomposable dans ces conditions.

Nous avons particulièrement obtenu de bons résultats avec le chlorure de magnésium et reproduit, comme nous l'indiquons précédemment, le sulfure de magnésium cristallisé.

CHAPITRE VIII.

ANTIMOINE. — BISMUTH. — PLOMB. — THALLIUM.

Les sulfures que nous avons étudié jusqu'ici présentent tous cette particularité d'être irréductibles ou difficilement réductibles par le charbon ; ceux qui nous restent à étudier sont au contraire relativement faciles à décomposer soit sous l'influence de la chaleur seule ou du charbon à haute température. Ajoutons toutefois que leur désulfuration complète n'avait pu, avant nos expériences, être obtenue par ces procédés.

Sulfure d'antimoine. — La reproduction du sulfure

d'antimoine cristallisé a été faite par Durocher ⁽¹⁾, de Senarmont ⁽²⁾, Geitner ⁽³⁾ et Carnot ⁽⁴⁾.

La fusion directe du sulfure d'antimoine donne par refroidissement une masse à texture cristalline pouvant renfermer dans son intérieur des cristaux mesurables, prismes rhomboïdaux droits modifiés suivant m et $b^{\frac{1}{2}}$.

Il était donc peu probable que l'on obtiendrait une modification cristalline de ce sulfure au four électrique; nous avons néanmoins essayé de voir si, à la température la plus voisine de la réduction, la forme cristalline, l'aspect du sulfure correspondaient bien à la stibine.

1° Dans une première expérience faite avec le four petit modèle nous obtenons, après une chauffe de trois à quatre minutes, la cristallisation du sulfure amorphe en prismes rhomboïdaux identiques aux cristaux naturels.

La composition de ces cristaux était celle du sesquisulfure Sb^2S^3 .

		Théorie pour Sb^2S^3 .
Sb.....	71,20	71,42
S.....	28,10	28,57

2° Avec le même dispositif nous maintenons ensuite la durée de la chauffe pendant dix minutes, sous l'action du même courant de 35 volts et 35 ampères. Après refroidissement nous obtenons un culot présentant deux couches superposées nettement distinctes :

La couche inférieure est constituée par de l'antimoine pur sans traces de soufre; la couche supérieure était du sulfure décomposé.

(1) DUROCHER, *Comptes rendus*, 1851.

(2) DE SENARMONT, *Comptes rendus*, 1851.

(3) GEITNER, *J. Pharm.*, t. XVI.

(4) CARNOT, *Comptes rendus*, 1881.

A l'analyse nous obtenons :

	I.	II.	
Partie inférieure du culot : Sb..	99,5	99,20	
	I.	II.	Théorie.
Partie supérieure du culot : Sb..	71,30	71,76	71,42
» : S..	27,95	28,10	28,57

La non-existence d'un sous-sulfure intermédiaire est caractéristique de la décomposition du sulfure d'antimoine ; nous rencontrerons le même fait dans le cas du cuivre et du plomb.

3° Nous avons enfin employé des courants plus intenses ; avec un courant de 300 ampères sous 60 volts la désulfuration est rapide et en quelques minutes on peut obtenir un culot d'antimoine à texture cristalline. Si le courant atteint 900 ampères sous 45 volts il y a de plus volatilisation d'une quantité notable d'antimoine et production simultanée de sulfure de carbone.

Sulfure de bismuth. — Le bismuth est susceptible de former avec le soufre deux composés définis répondant à la composition de BiS et de Bi^2S^3 . Ce dernier est connu à l'état cristallisé sous le nom de *bismuthine*.

Il a été reproduit artificiellement par Durocher ⁽¹⁾, de Senarmont ⁽²⁾ et Carnot ⁽³⁾.

Schneider ⁽³⁾ l'obtient également par fusion directe des éléments.

Nous avons utilisé dans nos recherches le sulfure Bi^2S^3 obtenu, soit par précipitation, soit par fusion directe du bismuth avec un grand excès de soufre.

Nous avons obtenu la désulfuration complète du sulfure de bismuth en le maintenant pendant dix minutes au four électrique avec un courant de 900 ampères sous 50 volts.

⁽¹⁾ DUROCHER, *Comptes rendus*, 1851.

⁽²⁾ DE SENARMONT, *Comptes rendus*, 1851.

⁽³⁾ SCHNEIDER, *Ann. de Pogg.*, t. XCI, p. 404.

L'analyse nous a donné :

	I.	II.
Bismuth	99,30	99,70

En résumé, aux hautes températures du four électrique, la désulfuration du bismuth est effectuée assez rapidement et complètement.

Sulfure de plomb. — A l'état cristallisé, ce sulfure constitue la galène, minéral appartenant exclusivement aux filons concrétionnés.

La galène se rencontre très fréquemment dans les produits de dépôt ou de sublimation des établissements métallurgiques à l'état de cristallisation fortuite; elle affecte alors l'aspect de cubes à faces inégales et trémiées d'après Léonhard ⁽¹⁾.

M. Daubrée ⁽²⁾, l'a découverte parmi les produits accidentels des dépôts de l'eau minérale de Bourbonne-les-Bains.

En utilisant également la voie humide de Senarmont ⁽³⁾, Becquerel ⁽⁴⁾, Flach ⁽⁵⁾ ont également reproduit le sulfure de plomb cristallisé.

Nous décrirons moins brièvement les expériences de cristallisation par voie sèche et qui se rapportent plus à notre sujet.

Durocher ⁽⁶⁾ prépare la galène en petits cristaux ou lamelles cubiques par l'action du gaz sulfhydrique sur le chlorure ou le sulfate de plomb portés au rouge; on peut d'ailleurs dans cette expérience prendre un composé plombique quelconque, comme l'ont observé Fremy et M. A. Carnot.

On obtient également de beaux cristaux de galène soit

(1) LÉONHARD, *Hütten-Erzeugnisse*, p. 346.

(2) DAUBRÉE, *Comptes rendus*, 1875, t. LXXX, p. 182.

(3) DE SENARMONT, *Comptes rendus*, 1851, t. XXXII.

(4) BECQUEREL, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 409, et t. XLIV, p. 938.

(5) FLACH, *Die Künst. darg. Min.*, 43.

(6) DUROCHER, *Comptes rendus*, 1851.

par le procédé de M. Stolba ⁽¹⁾ (calcination d'un mélange de craie et de galène pulvérisée); soit par celui de M. de Marigny ⁽²⁾ (fusion d'un mélange de litharge, de pyrite, d'amidon et de borax).

Rodwell ⁽³⁾ aurait obtenu la cristallisation par fusion du sulfure amorphe dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique.

Citons enfin l'action puissante du sulfure de carbone sur les composés plombiques. Indiquée par Fremy elle a été appliquée en dernier lieu par M. Schlagdenhauffen ⁽⁴⁾.

Signalons également un procédé curieux dû à M. Sidot ⁽⁵⁾ consistant à traiter le silicate de plomb porté au rouge par un courant de vapeur de soufre.

Après ces nombreuses méthodes il était à prévoir que le four électrique devait nous donner de bons résultats; il était d'ailleurs intéressant de rechercher comment pouvait se comporter le sulfure amorphe aux hautes températures dont nous disposions.

1° Une première expérience a été faite avec le four électrique petit modèle, alimenté par un courant de 35 volts et de 35 ampères; après dix minutes de chauffe environ l'opération a été arrêtée. Le creuset renfermait une matière fondue dont la surface était hérissée de cristaux très nets et très brillants; on rencontrait également ces cristaux sur les parois du creuset, ce qui indiquerait nettement un phénomène de volatilisation.

Ces cristaux ont été analysés; ils ont fourni les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie.
Pb.....	86,70	86,12	86,62
S.....	13,20	13,15	13,38

(1) STOLBA, *J. für pr. Chem.*, t. LXXXIX.

(2) DE MARIGNY, *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 967.

(3) RODWELL, *Chem. Soc. Journal* (2), t. I; *Chem. Centr.*, 1863.

(4) SCHLAGDENHAUFFEN, *Encyclopédie chimique* (Reproduction des minéraux).

(5) SIDOT, *Comptes rendus*, 1865, t. LXII.

2° Dans un autre essai la durée de la chauffe a été prolongée pendant quarante minutes dans les conditions précédentes. Nous avons alors obtenu dans le creuset un culot recouvert de cristaux et formé de deux couches superposées ; la couche inférieure métallique, se rayant par l'ongle, est constituée par du plomb pur. La partie supérieure fondue, à texture cristalline, a été analysée et nous avons obtenu :

		Théorie.
Pb.....	86,73	86,62
S.....	13,15	13,38

Cette expérience nous permet de mettre en doute l'existence d'un sous-sulfure de plomb ; du moins, dans l'action du plomb sur la galène nous n'avons pu constater sa formation.

3° Nous avons ensuite recherché si des courants plus intenses pouvaient produire la désulfuration complète de la galène ; ce résultat a été obtenu en soumettant, pendant dix minutes, le sulfure de plomb à l'action d'un courant de 300 ampères et de 60 volts.

4° Enfin, opérant sur une grande masse de sulfure amorphe, nous avons pu, en utilisant le dispositif décrit pour la volatilisation des sulfures de zinc et de cadmium, obtenir de beaux cristaux cubiques et octaédriques de sulfure de plomb cristallisé ; le courant était alors de 1000 ampères sous 60 volts.

Propriétés des cristaux de galène obtenus au four électrique. — Ces cristaux, d'assez grandes dimensions, se présentent soit sous la forme de cubes, soit sous celle d'octaèdres réguliers.

Leur dureté, leur densité les identifient complètement avec les cristaux naturels.

Enfin, leurs propriétés chimiques sont sensiblement analogues à celle du sulfure amorphe.

Citons toutefois l'action du fluor qui ne se produit qu'en

chauffant légèrement avec incandescence et formation de fluorure anhydre alors que pour le sulfure amorphe la réaction a lieu à la température ordinaire.

Sulfure de thallium. — Ce métal, que l'on classe ordinairement parmi les métaux alcalins, se rapproche du plomb notamment par l'insolubilité de son chlorure et de son sulfure.

Ce dernier, obtenu par précipitation, est le protosulfure Th^2S ; il fond facilement et par refroidissement présente, d'après Lamy (¹), une structure cristalline à larges facettes. On sait d'ailleurs qu'il est susceptible de se dissocier sous l'action de la chaleur. Il était donc à prévoir que soumis à l'action du four électrique il se comporterait comme le sulfure de plomb, s'éloignant ainsi nettement des métaux alcalins.

C'est ce que nous avons vérifié en le soumettant à l'action d'un courant de 900 ampères sous 60 volts pendant cinq minutes.

La désulfuration est complète et à l'analyse nous obtenons :

	I.	II.
Th.....	99,6	99,4

Nous avons également traité le mélange de sulfate et de charbon dans les mêmes conditions; les résultats ont été identiques. Il y a production de métal absolument pur.

	I.	II.
Th.....	99,70	99,45

Comme dans le cas du plomb nous n'avons pas obtenu un sous-sulfure de thallium.

(¹) LAMY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXVII.

CHAPITRE IX.

SULFURES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

I. — SULFURE D'ARGENT.

Le sulfure cristallisé constitue l'argyrose, minéral exclusivement de filons.

Il a été reproduit artificiellement par Dumas et Stas ⁽¹⁾; Durocher ⁽²⁾, H. Sainte-Claire Deville et Troost ⁽³⁾, Carnot ⁽⁴⁾, Geitner ⁽⁵⁾, Becquerel ⁽⁶⁾.

En dernier lieu, M. Margottet ⁽⁷⁾, en faisant passer sur de l'argent chauffé au rouge un courant d'azote entraînant des vapeurs de soufre, a pu suivre de près le mécanisme de la production de l'argyrose, laquelle se ferait sans qu'il y ait eu fusion en donnant naissance à des dodécaèdres rhomboïdaux.

Signalons enfin le procédé consistant à produire la fusion de l'argent avec le pentasulfure de potassium et qui, d'après Weinschenk ⁽⁸⁾, donnerait des cristaux semblables à l'akantite, variété dimorphe de l'argyrose.

Si nous rappelons que le sulfure d'argent est un sulfure fondant facilement et dont la vapeur est dissociable au rouge, nous devons obtenir au four électrique la désulfuration complète de ce produit.

Nous avons soumis le sulfure fondu préalablement à l'action d'un courant de 900 ampères sous 60 volts pendant sept à huit minutes; après refroidissement nous trouvons

(1) DUMAS et STAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1859, t. LV.

(2) DUROCHER, *Comptes rendus*, 1851, t. XXXII, p. 825.

(3) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST, *Comptes rendus*, 1861, t. LII, p. 920.

(4) CARNOT, *Expér. inédites (Encyclopédie chimique)*.

(5) GEITNER, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXIX, p. 350.

(6) BECQUEREL, *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 938.

(7) MARGOTTET, *Comptes rendus*, 1877, t. LXXXV, p. 1142 et *Thèse*.

(8) WEINSCHENK, *Wagners Jahresbericht, Kryst.*, t. XVII, p. 486.

au fond du tube une masse métallique blanche ne renfermant plus aucune trace de soufre.

A l'analyse nous obtenons :

	I.	II.
Ag.....	99,5	99,3

Sulfures de cuivre. — On ne connaît bien que deux sulfures de cuivre répondant aux formules Cu^2S et CuS . A l'état cristallisé le premier constitue la chalcosine; le second la covelline. Cette dernière n'a pu encore être reproduite à l'état cristallisé. Il n'en est pas de même de la chalcosine reproduite par Durocher ⁽¹⁾, Becquerel ⁽²⁾, de Senarmont ⁽³⁾, sous sa variété rhombique; et par Mitscherlich ⁽⁴⁾, (fusion des éléments) ainsi que par M. Margottet ⁽⁵⁾ sous sa variété cubique.

Malheureusement nos expériences ne nous ont pas permis de produire des composés nettement cristallisés et de décider d'une façon nette quelle était la forme cristalline correspondant à la température la plus élevée au-dessous de la désulfuration.

Nous avons employé successivement le sous-sulfure Cu^2S obtenu par combinaison directe, le protosulfure précipité et séché avec soin dans le vide; enfin le sulfate desséché :

1° Dans une première expérience le protosulfure CuS a été chauffé au four petit modèle alimenté par un courant de 35 ampères et de 35 volts, pendant cinq minutes; il y a eu désulfuration partielle et production du sous-sulfure fondu.

(1) DUROCHER, *Comptes rendus*, 1851, t. XXXII.

(2) BECQUEREL, *Comptes rendus*, 1851.

(3) DE SENARMONT, *Annales de Chimie*, 1851.

(4) MITSCHERLICH, *Annales de Poggendorff*, t. XXVIII.

(5) MARGOTTET, *Comptes rendus*, 1877, t. LXXXV, p. 1142, et Thèse.

A l'analyse on obtient :

	I.	II.	Théorie. pour Cu ² S.
Cu.....	80,05	79,84	79,79
S.....	19,90	19,75	20,20

C'est sur ce sous-sulfure et celui obtenu directement qu'ont porté nos autres expériences.

2° Nous soumettons ce sous-sulfure, introduit dans le tube de charbon d'un four à tube, à l'action d'un courant de 300 ampères sous 50 volts. Après une chauffe de dix minutes nous obtenons un culot présentant deux couches nettement distinctes :

a. La *couche inférieure*, en contact direct avec le charbon du tube et constituée par du cuivre pur sans traces de soufre ;

b. La *couche supérieure*, nettement fondue, est du sous-sulfure n'ayant subi aucune décomposition.

Nous avons obtenu :

		Théorie.
Cu.....	80,20	79,79
S.....	19,65	20,20

Nous rencontrons encore dans le cas du cuivre un phénomène analogue à celui signalé déjà pour les sulfures de plomb et d'antimoine : le sulfure Cu²S se dissocie à haute température en donnant du cuivre pur sans traces de composé intermédiaire.

3° L'expérience précédente a été répétée pendant le même laps de temps en utilisant la puissante action calorifique d'un courant de 1000 ampères sous 60 volts.

La dissociation du sulfure de cuivre est alors complète et nous obtenons un bloc de cuivre fondu exempt de soufre.

A l'analyse on a :

	I.	II.
Cu.....	99,70	99,45

Dans les mêmes conditions le sulfate de cuivre est éga-

lement réduit complètement et ramené à l'état métallique.

On peut donc désulfurer complètement les minerais de cuivre par action directe de la chaleur et du charbon; il y a toutefois lieu de signaler que cette désulfuration est assez difficile et exige un temps assez long.

CONCLUSIONS.

Il résulte donc de nos recherches :

1° Que nous avons pu obtenir sous la forme cristalline des sulfures qui jusqu'à présent n'étaient connus qu'à l'état amorphe;

2° Que nous avons reproduit, sous leur forme cristalline naturelle, et par action directe de la chaleur, un certain nombre de sulfures dimorphes, fixant ainsi la forme stable à haute température;

3° Que nous avons pu étendre l'action du charbon et d'une haute température sur les sulfures et sulfates dans des limites très étendues et en déduire un certain nombre de résultats intéressants soit en ce qui concerne leur désulfuration ou la variation de leurs propriétés physiques et chimiques.

Nous examinerons successivement chacun des trois groupes de résultats ainsi obtenus.

I. Sulfures cristallisés non encore obtenus par les autres méthodes. — Les sulfures qui jusqu'à présent étaient inconnus à l'état cristallisé, et que nous avons pu obtenir sous cette forme ont en général leur point de fusion très élevé, ce qui explique l'insuccès de la plupart des recherches entreprises avant nos expériences. Ce sont :

Le sulfure de lithium,	
»	baryum,
»	calcium,
»	strontium,
»	magnésium,

qui cristallisent dans le système cubique sous la forme de

cubes ou d'octaèdres dérivés; enfin

Le protosulfure de chrome anhydre, que nous avons obtenu sous la forme d'aiguilles prismatiques allongées.

II. Reproduction de certains sulfures cristallisés, connus, par action directe de la chaleur. — Nous avons reproduit ainsi :

La würtzite.....	ZnS
La greenockite.....	CdS
L'alabandine.....	MnS
La galène	PbS
La stibine.....	Sb ² S ³

1° En ce qui concerne le sulfure de zinc il était intéressant, après les expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, de rechercher quelle était, pour ce sulfure dimorphe, la forme correspondant aux températures élevées du four électrique : nous avons montré que c'était la forme hexagonale.

2° Nous avons obtenu la greenockite sous la forme de prismes hexagonaux pyramidés identiques aux cristaux naturels.

3° Nous avons reproduit sous forme de cubes ou d'octaèdres dérivés l'alabandine et montré ainsi que, aux hautes températures employées, la forme cristalline du sulfure de manganèse dimorphe n'est pas la forme hexagonale obtenue à 1200° par M. Sidot, mais bien celle de l'alabandine naturelle.

III. Résultats généraux de l'action du charbon et d'une haute température sur les sulfures et sulfates.

— 1° SULFURES. — En ce qui concerne les sulfures ces résultats sont d'ordres divers. Ils peuvent être rapportés soit à la fusion des sulfures, soit à leur volatilisation, soit à leur dissociation et désulfuration, soit enfin à la variation de leurs propriétés physiques ou chimiques.

Fusion des sulfures. — Certains sulfures ne fondent que difficilement par l'action directe des sources de chaleur que l'on peut se procurer dans le laboratoire ou l'industrie; le sulfure de zinc fond à une température très élevée; les sulfures de nickel et de cobalt fondent difficilement; le sulfure d'aluminium n'éprouve qu'un commencement de fusion au moment de sa préparation; le sulfure de manganèse est également très peu fusible. Quant au sulfure de magnésium, il pouvait être jusqu'à nos expériences considéré comme infusible.

Nous avons obtenu la fusion de tous les sulfures, certains d'entre eux sont dissociables ou volatils; relatons les résultats nouveaux que nous présentent les sulfures de manganèse, d'aluminium et de magnésium.

Ces trois sulfures se présentent aux hautes températures du four électrique sous la forme de liquides très fluides, mobiles, se moulant exactement sur les parois du tube ou du creuset de charbon qui les renferme.

La tension de vapeurs de ces liquides est d'ailleurs très faible car nous avons pu, au moyen d'un courant de 1000 ampères sous 60 volts, les maintenir liquides dans le tube de charbon, pendant quinze à vingt minutes sans qu'ils éprouvent aucune décomposition et sans recueillir aucun produit de volatilisation dans les parties froides du tube.

Après refroidissement, le seul changement que nous constatons dans la substance consiste dans la dissolution d'une certaine quantité de graphite dans le sulfure de manganèse et d'une légère coloration brune de sulfure de magnésium. Quant au sulfure d'aluminium il a conservé son aspect jaunâtre et sa structure cristalline. Il ne dissout donc pas de carbone.

Certains sulfures peuvent, comme les carbures métalliques, dissoudre du carbone qu'ils abandonnent ensuite sous forme de graphite bien cristallisé.

Volatilisation. — Nous avons obtenu facilement la volatilisation des sulfures de zinc, de cadmium, de plomb et d'étain, cette volatilisation étant d'ailleurs suivie de cristallisation.

Il n'y a pas eu, dans nos expériences, traces de réduction pour le zinc et le cadmium. Les sulfures de plomb et d'étain se sont, au contraire, en partie dissociés avec formation de métal pur.

Dissociation complète et désulfuration. — La réduction des sulfures par le charbon n'a pas toujours lieu avec facilité, ce qui paraît dû, tout d'abord, à ce que la chaleur de formation du sulfure de carbone, prise à partir du charbon et du soufre solide, est négative, et ensuite à ce que le sulfure de carbone se décompose facilement au rouge.

α. Nous avons réussi à désulfurer complètement au four électrique :

Les sulfures d'antimoine,	
» de bismuth,	
» d'argent,	
» de cuivre,	
» de plomb,	

qui nous ont fourni un métal exempt de soufre. Un dispositif très simple nous a d'ailleurs permis de recueillir le sulfure de carbone à la sortie du tube de charbon.

β. Les sulfures de fer, nickel, cobalt, chrome nous ont donné des fontes complètement exemptes de soufre.

γ. Enfin les sulfures alcalins de potassium, de sodium, de lithium et les sulfures alcalino-terreux de baryum, de calcium et de strontium nous ont conduit aux carbures définis de lithium, de baryum, de calcium, de strontium, déjà signalés par M. H. Moissan.

Quant aux carbures de potassium et de sodium, très instables à ces hautes températures, ils produisent rapidement, surtout pour le potassium, la destruction complète des tubes et creusets de charbon employés.

Variation des propriétés des sulfures fondus ou cristallisés. — Les sulfures cristallisés que nous avons obtenu, sont, en général, attaqués plus difficilement que les sulfures amorphes correspondants par les divers réactifs chimiques. Certains d'entre eux, notamment les sulfures de magnésium et de manganèse, ont subi, par suite de leur cristallisation, une polymérisation très nette. Leur densité est, en effet, notablement supérieure à celle du sulfure amorphe correspondant. Nous rencontrons ici un résultat analogue à celui signalé pour la magnésie, par M. Ditte ⁽¹⁾, aux températures variables jusqu'au rouge blanc, et par M. H. Moissan ⁽²⁾ pour la magnésie fondue au four électrique. Cette variation de densité n'entraîne pas une différence dans les chaleurs de dissolution; nous avons en effet obtenu, pour les sulfures cristallisés, des chiffres sensiblement égaux à ceux déjà connus pour les sulfures amorphes.

2° SULFATES. — Les résultats nouveaux que nous avons obtenus par l'action de la chaleur et du charbon sur les sulfates sont dus, non seulement à la haute température produite dans le four électrique, mais, dans nombre de cas, à l'atmosphère réductrice qui le caractérise. Cette dernière cause nous explique, en effet, la production d'une certaine quantité de sulfure dans le produit obtenu en soumettant directement, à l'action de l'arc électrique, le sulfate placé, sans creuset et sans charbon, dans la cavité d'un four électrique.

Notamment, les sulfates alcalino-terreux, qui se dissolvent nettement au rouge blanc pour le calcium et le strontium, au blanc vif pour le baryum, nous ont toujours donné des quantités notables de sulfure. Il y a, de plus, à tenir compte, dans nos expériences, de la dissociation

⁽¹⁾ A. DITTE, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 3 et 191.

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 506.

possible du sulfate en oxyde et en anhydride sulfurique, ainsi que de la dissociation totale ou non de l'oxyde correspondant.

Nous résumerons brièvement les résultats obtenus :

1° *Potassium, sodium, lithium*. — Les sulfates alcalins, mélangés ou non de charbon, nous donnent, au four électrique, des sulfures anhydres qui se convertissent rapidement en carbures dissociables dans les conditions de l'expérience; cette dissociation entraîne rapidement la destruction complète des tubes ou creusets de charbon employés. Seul, le sulfate de lithium donne un produit nettement cristallisé Li_2S , pouvant se convertir également en carbure correspondant.

2° *Baryum, calcium, strontium*. — Les sulfates alcalino-terreux, chauffés directement sans charbon, nous fournissent un mélange de sulfure et d'oxyde; intimement mélangés au charbon, ils nous donnent, suivant la durée de la chauffe, soit le sulfure cristallisé, soit le carbure qui lui correspond.

3° *Magnésium*. — On sait que le sulfate de magnésium fond au rouge vif et peut se convertir en sulfure quand on le chauffe avec le charbon.

Dans nos expériences, la haute température employée dissocie rapidement le sulfate et nous avons toujours obtenu un mélange de magnésie et de sulfure de magnésium en proportions variables avec la durée de la chauffe, que le sulfate soit ou non mélangé de charbon.

4° *Zinc, cadmium*. — Le four électrique ne modifie pas sensiblement l'action du charbon sur les sulfates de zinc et de cadmium. Il y a dégagement de gaz sulfureux, de gaz carbonique, production d'une certaine quantité de sulfure volatil dans les conditions de l'expérience et volatilisation d'une certaine quantité de métal. Au four petit modèle, nous obtenons une proportion plus grande du sulfure correspondant. Pour le sulfate de cadmium, il se produit, au four grand modèle, une quantité notable d'oxyde.

5° *Aluminium, manganèse.* — Le sulfate d'aluminium, mélangé de charbon, a été chauffé par un courant de 1000 ampères sous 50 volts pendant cinq minutes. Nous avons obtenu une masse composée en partie d'alumine, mais renfermant des globules fondus, à texture cristalline, de sulfure d'aluminium. Le sulfate serait donc en partie réduit, en partie dissocié et la fusibilité relativement facile du sulfure produit permettrait à ce dernier de se séparer de l'alumine plus stable dans les conditions précédentes.

Quant au sulfate de manganèse, il nous a toujours donné le sulfure MnS stable à ces hautes températures.

6° Enfin les sulfates de fer, de chrome, de nickel, de cobalt, de plomb, de thallium et de cuivre nous ont fourni, après une chauffe de quelques minutes, par un courant de 1000 ampères sous 60 volts, un produit complètement exempt de soufre.

Ce produit était constitué par une fonte pour le fer, le nickel, le chrome et le cobalt et par du métal pur en ce qui concerne le thallium, le plomb et le cuivre.

Tels sont les résultats fournis par l'étude des sulfures et sulfates à la température du four électrique. La cristallisation nouvelle de certains sulfures; l'irréductibilité complète de certains autres sont autant de points de rapprochement avec les résultats obtenus par M. H. Moissan sur les oxydes métalliques.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 26 janvier 1899.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

Vu et approuvé :

Paris, le 26 janvier 1899.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Cristaux uniaxes et biaxes.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 26 janvier 1899.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

Vu et approuvé :

Paris, le 26 janvier 1899.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
26675 Quai des Grands-Augustins, 55
